

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-201114
(43)Date of publication of application : 15.07.2003

(51)Int.CI. C01B 33/18
B32B 27/20
B32B 27/30
B32B 27/36
B60J 1/00
B60K 15/03
B60R 1/06
B60R 13/08
C08K 9/06
C08L101/12
C09C 1/28
C09C 3/12

(21)Application number : 2002-188415

(71)Applicant : UNIV NIHON
TAMA TLO KK
NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 27.06.2002

(72)Inventor : YANO SHOICHIRO
SAWAGUCHI TAKASHI
CHIKASAWA MASATOSHI
TAKEI TAKASHI
NAKAJIMA MASAO
HANDA KOICHI
KAI YASUAKI
KIYONO TAKASHI
ITO TOMOHIRO
TORII SHINKICHI
SUZUKI KATSUHIKO
UESUGI KENJI

(30)Priority

Priority number : 2001334590 Priority date : 31.10.2001 Priority country : JP

(54) MODIFIED SILICA COMPOSITION, TRANSPARENT RESIN COMPOSITION,
THERMOPLASTIC RESIN LAMINATED BODY USING THESE, AUTOMOBILE PARTS AND
METHOD FOR MANUFACTURING THESE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide modified silica composition which can give transparency to a composition and to provide transparent resin composition excellent in transparency.
SOLUTION: In the modified silica composition, particulate silica is modified so that modification coefficient expressed by a product of hydrophobization ratio (A) of silanol group and total carbon number (B) of alkyl group (A × B) is between 0.45 and 8. The transparent resin composition obtained by compounding the modified silica composition with a base resin is excellent in transparency and rigidity. A thermoplastic resin laminated body excellent in appearance and quality is obtained by using the composition and can be applied to trimming parts for a vehicle.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-201114
(P2003-201114A)

(43)公開日 平成15年7月15日 (2003.7.15)

(51)Int.Cl.⁷
C 01 B 33/18
B 32 B 27/20
27/30

識別記号

27/36 102

F I
C 01 B 33/18
B 32 B 27/20
27/30

テ-マコト(参考)
C 3D 023
Z 3D 038
A 3D 053
B 4F 100

27/36 102 4G 072

審査請求 未請求 請求項の数44 O.L (全 24 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願2002-188415(P2002-188415)

(71)出願人 899000057

学校法人日本大学
東京都千代田区九段南四丁目8番24号

(22)出願日 平成14年6月27日(2002.6.27)

(71)出願人 800000080

タマティーエルオ一株式会社
東京都八王子市旭町9番1号 八王子スク
エアビル11階

(31)優先権主張番号 特願2001-334590(P2001-334590)

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(32)優先日 平成13年10月31日(2001.10.31)

(74)代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 改質シリカ組成物、透明樹脂組成物、およびこれらを用いた熱可塑性樹脂積層体、自動車用部品、それらの製造方法

(57)【要約】

【課題】 透明性を付与し得る改質シリカ組成物と透明性に優れる透明樹脂組成物の提供を目的とする。
【解決手段】 微粒子シリカが、シラノール基の疎水化率(A)とアルキル基の総炭素数(B)との積(A×B)で示す改質係数が0.45~8となるように改質されていることを特徴とする改質シリカ組成物である。これを母材樹脂に配合して得た透明樹脂組成物は、透明性と剛性とに優れる。該組成物を用いると、外観品質に優れる熱可塑性樹脂積層体が得られ、これを使用することで車両用外装部品に応用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 微粒子シリカが、シラノール基の疎水化率(A)とアルキル基の総炭素数(B)との積(A×B)が0.45～8となるように改質されていることを特徴とする改質シリカ組成物。

【請求項2】 前記改質シリカ組成物は、その平均一次粒子径が380nm以下の粒子状である、請求項1記載の改質シリカ組成物。

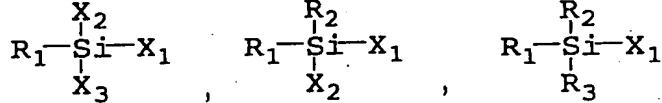
【請求項3】 該平均一次粒子径が5～50nmであることを特徴とする請求項2記載の改質シリカ組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の改質シリカ組成物と透明樹脂とからなる透明樹脂組成物(C)。

【請求項5】 該透明樹脂が、(メタ)アクリル系高分子材料、ポリカーボネート系高分子材料またはポリスチレン系高分子材料であることを特徴とする請求項2記載の透明樹脂組成物(C)。

【請求項6】 請求項1～3のいずれかに記載の改質シリカ組成物が、該透明性樹脂100質量部に対して1～80質量部配合されることを特徴とする請求項4または5記載の透明樹脂組成物(C)。

【請求項7】 請求項4～6のいずれかに記載の透明樹*



(式中、R₁、R₂、R₃はそれぞれ独立して炭素数1～20の分岐を有していてもよいアルキル基を示し、X₁、X₂、X₃はそれぞれ独立して塩素原子、水素原子、炭素数1～8のアルコキシ基を示す。)

【請求項13】 請求項1～3のいずれかに記載の改質シリカ組成物の溶解液と、該透明性樹脂溶液とを混合することを特徴とする、請求項4～6のいずれかに記載の透明樹脂組成物(C)の製造方法。

【請求項14】 加熱成形および/または加圧成形により積層することを特徴とする請求項7～10のいずれかに記載の熱可塑性樹脂積層体の製造方法。

【請求項15】 請求項7～10のいずれかに記載の熱可塑性樹脂積層体を金型に挿入し、射出成形法または圧縮成形法で充填樹脂と該挿入積層体の外周部とを一体で成形することを特徴とする、車両用内外装部品成形体の製造方法。

【請求項16】 請求項4～6記載の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製ワイバーシステム。

【請求項17】 請求項4～6記載の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製ドアミラーステイ。

【請求項18】 請求項4～6記載の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製ピラー。

【請求項19】 透明部と不透明部を有する樹脂成形体において、少なくとも透明部が請求項4～6記載の樹脂

*脂組成物(C)と熱可塑性樹脂(D)とを少なくとも1層づつ積層した熱可塑性樹脂積層体であって、該透明樹脂組成物(C)と該熱可塑性樹脂(D)とが交互に積層されていることを特徴とする熱可塑性樹脂積層体。

【請求項8】 該透明樹脂組成物(C)と該熱可塑性樹脂(D)とが熱溶着していることを特徴とする請求項7記載の熱可塑性樹脂積層体。

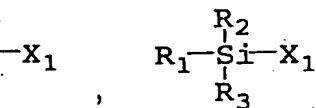
【請求項9】 該熱可塑性樹脂(D)が、ポリカーボネート樹脂であることを特徴とする請求項7または8記載の熱可塑性樹脂積層体。

【請求項10】 積層数が3層以上の奇数の場合において、該積層体の最上層と最下層とが共に該透明樹脂組成物(C)で、または該熱可塑性樹脂(D)で構成されていることを特徴とする請求項7～9のいずれかに記載の熱可塑性樹脂積層体。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載の樹脂組成物または熱可塑性樹脂積層体を用いた車両用内外装部品成形体、車両用外板または樹脂ウインドウ。

【請求項12】 下記式で示されるシリコーン系化合物で微粒子シリカを改質することを特徴とする、改質シリカ組成物の製造方法。

【化1】



組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂成形体。

【請求項20】 透明部と不透明部が一体成形されたことを特徴とする請求項19記載の樹脂成形体。

【請求項21】 不透明部が樹脂中に分散した顔料により着色され形成されることを特徴とする請求項19または20記載の樹脂成形体。

【請求項22】 上記樹脂成形部品の不透明部が成形前あるいは成形後に塗装もしくは印刷され形成されることを特徴とする請求項19または20記載の樹脂成形体。

【請求項23】 上記樹脂成形部品の不透明部が着色シートを用いて形成されることを特徴とする請求項19または20記載の樹脂成形体。

【請求項24】 請求項4～6記載の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする熱線付き樹脂製ウインドウ。

【請求項25】 請求項4～6記載の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製ミラー。

【請求項26】 請求項4～6記載の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製ランプリフレクター。

【請求項27】 請求項4～6記載の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製エンジンルーム内カバーおよびケース。

【請求項28】 透明であることを特徴とする請求項27記載のエンジンルーム内カバーおよびケース。

【請求項29】 請求項4～6記載の樹脂組成物を含ん

で成ることを特徴とする樹脂製冷却装置部品。

【請求項30】 請求項4～6記載の樹脂組成物を含んで成る、大気と連通した中空構造および／あるいは密閉された中空構造を有することを特徴とする樹脂一体成形体。

【請求項31】 中空構造が、気体または液体または固体あるいはこれらの混合物が充填され封入されていることを特徴とする請求項30記載の樹脂一体成形体。

【請求項32】 一体成形体の最表層が、加飾材で構成されていることを特徴とする請求項30または31記載の樹脂一体成形体。

【請求項33】 樹脂一体成形体は、自動車の外板あるいは内外装部品であることを特徴とする請求項30～32記載の樹脂一体成形体。

【請求項34】 請求項4～6記載の樹脂組成物を含んで成る樹脂シート2枚を加熱し、これを閉状態の金型に挿入し、シート外周部を押圧し、外周部を溶着する前あるいは溶着後にシート間に加圧流体を注入し、シートを拡張しつつ／または拡張後、金型を閉状態にし、加圧流体圧を保持し中空構造を形成することを特徴とする請求項30～33記載の樹脂一体成形体の製造方法。

【請求項35】 閉状態の金型内に溶融した請求項4～6記載の樹脂組成物を充填しつつ／または充填後、キャビティ容積を拡大しつつ加圧流体を溶融樹脂内に注入し中空構造を形成する請求項30～33記載の樹脂一体成形体の製造方法。

【請求項36】 閉状態の金型キャビティ面に請求項4～6記載の樹脂組成物を含んで成る樹脂シートを1枚もしくは2枚インサートし、金型を閉状態で2枚のシート間もしくは1枚のシート背面に溶融樹脂を充填しつつ／または充填後、キャビティ容積を拡大しつつ加圧流体を溶融樹脂内に注入し中空構造を形成する請求項30～33のいずれかに記載の樹脂一体成形体の製造方法。

【請求項37】 請求項4～6記載の樹脂組成物を含んで成る、異なる機能を有する二種類以上の部品を統合し、ひとつの部品に少なくともこれら二種類以上の機能を付与したことを特徴とする一体成形部品。

【請求項38】 請求項4～6記載の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする可動部と非可動部を有する成形体。

【請求項39】 二色成形により可動部と非可動部が一体で得られることを特徴とする請求項38記載の成形体。

【請求項40】 可動部が気体流動を制御する開閉蓋で、非可動部は流動気体を導入する筒状成形品であることを特徴とする請求項38または39記載の成形体。

【請求項41】 請求項4～6記載の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする炭化水素系燃料を収納する部品あるいは容器。

【請求項42】 車両用の一連の燃料系部品であること

を特徴とする請求項41記載の炭化水素系燃料収納部品。

【請求項43】 車両用の燃料タンクであることを特徴とする請求項41または42記載の炭化水素系燃料収納部品。

【請求項44】 吹き込み成形法で成形された車両用の燃料タンクであることを特徴とする請求項43記載の炭化水素系燃料収納部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シラノール基の一部にアルキル基が結合した改質シリカ組成物、該改質シリカ組成物を配合した透明樹脂組成物、および該透明樹脂組成物を積層した、透明性および剛性に優れる熱可塑性樹脂積層体等に関する。

【0002】

【従来の技術】有機ガラスやプラスチックレンズ等の光学用途に利用し得る透明樹脂としては、メタクリル系樹脂、ポリカーボネート、ステレン系樹脂、エポキシ系樹脂等がある。有機ガラスは、無機ガラスに比べ耐衝撃性、軽量性、成形性に優れる特徴を有し、特にメタクリル系樹脂は、光線透過率が高く、光散乱性が小さく透明性に優れ、耐候性にも優れるためにその用途や使用量も増加している。

【0003】これらの剛性等の物性を改良するために、特開平11-343349号公報には、透明な非結晶の有機高分子に、剛性の向上等を目的として可視光線波長以下の径を有する微細なシリカを配合した透明樹脂組成物(C)からなる樹脂製ウインドウが開示されている。該組成物は、透明な非結晶の有機高分子を生成する過程で溶剤に分散させたシリカ微粒子を添加して反応系を混合し、次いで凝固剤溶剤で沈降させることでシリカ微粒子と有機高分子との透明樹脂組成物(C)をうるものであり、高分子生成のための重合反応としては懸濁重合、溶液重合、乳化重合、塊状重合のいずれであってもよく、透明な非結晶の有機高分子を生成するモノマーとしては、メタクリル酸メチル等が開示されている。

【0004】また、特開平6-316045号公報には、(メタ)アクリル系樹脂シート、熱可塑性ポリウレタン系シート、ポリカーボネートシートとの3層からなる積層シートに、さらに(メタ)アクリル系樹脂シートの両面に(メタ)アクリル系樹脂フィルムとポリカーボネートフィルムとからなる積層フィルムを、いずれも

(メタ)アクリル系樹脂フィルムが(メタ)アクリル系樹脂シート側になるように積層した合成樹脂製安全ガラスが開示されている。該発明は、合成樹脂シートと中間層との接着性およびホットプレス法の高温下における

(メタ)アクリル系樹脂シートの失透や透過像の歪み、および製造された安全ガラスの(メタ)アクリル系樹脂部分の強い衝撃による飛散を防止できる合成樹脂製安全

ガラスの提供を目的としたものである。

【0005】また、特開平6-71826号公報には、特定のグルタルイミドとメチルメタクリレートとの共重合体、またはメタクリル樹脂からなる層と、ポリカーボネート等との耐衝撃性を有する透明性ポリマーからなる層で構成される積層構造物の表面に、直接またはプライマー層を介して表面硬化膜を備えた車両用グレージング材が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の有機ガラスや複合材料を用いると、無機ガラスに比べ剛性が低いため、例えば車両のフロントウインドウ等の大型かつある程度の剛性が要求される部位に適用する該部材の厚みを増す必要があり、軽量化に反する結果となる。一方、強度を増加するためにガラス繊維等の充填材を添加すると透明性が低下し、視界の確保が困難となる。

【0007】また、これらの有機樹脂材料を製品に適用する場合、いわゆる有機ガラスは無機材料に比べ軽量でかつ成形の自由度が大きいという利点はあるが、弾性率が小さいため剛性が低く、高温時に成形時の残留応力が戻りソリが発生し、外観品質が低下したり、硬度が低いために表面が傷つき易いという問題がある。このため、例えば透明な樹脂材料は、自動車のヘッドライトやサンルーフなど、比較的低剛性でかつ表面処理のしやすい小物部品には採用されているが、自動車外装のかなりの面積を占める窓ガラスに適用できる機能を満たすものはない。

【0008】窓ガラス以外の自動車外装樹脂部品や内装樹脂部品では、高温時の残留応力の戻りによるソリや隙間の狭小化等の外観品質の低下、衝撃に対する割れ等の耐衝撃性、燃費の面からの使用部品の軽量化などの物性向上やコストダウン要求が厳しさを増しているのが現状である。これら物性向上に対する要求には、従来から、単一樹脂での対応の他に積層化による改良が検討されており、積層化によって低コストで高付加価値の商品を生み出すことができ、また周辺部品との一体成形等で部品数を削減してコストの削減に対応することができると考えられる。

【0009】しかしながら、上記特開平6-316045号公報記載の積層体では、3種の透明樹脂を積層し耐衝撃性を向上しているが、透明性維持のため樹脂中に高温時の熱膨張を抑制する充填剤等が配合されておらず、自動車の内外装部品に適用すると夏期の高温下では部品の伸長による凹凸や膨張によるソリ等の外観品質が低下する場合がある。

【0010】また、特開平6-71826号公報記載の方法でも、(メタ)アクリル樹脂やポリカーボネート樹脂等を積層した樹脂ウインドウ例が開示されているが、樹脂の透明性を維持するために熱膨張を抑制する充填剤

の配合がないため、十分に熱膨張を抑制することが困難である。また、透明性を保持するため、ガラス繊維等の剛性向上の充填剤の添加ができず、剛性を向上しようとすると板厚を増す必要があり重量増加を招き軽量化に反する結果となる。

【0011】本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、特に透明性に優れ、剛性の向上を実現し得る透明樹脂組成物およびその製造方法の提供を課題とする。

【0012】また、透明で高剛性、耐擦傷性を有しつつ高温時の熱変形によるソリ等の発生が無い樹脂積層体とその製造方法の提供を課題とする。特に、有機樹脂材料は無機材料に比べて剛性が小さいため、例えば自動車の窓ガラス、ドア、車体外板部等の大型部品に適用すると厚みを増す必要があるが、これでは形状の自由度は確保できるが樹脂化の大きな狙いである軽量化の効果が薄れる。このため、樹脂材料の厚さを増加せず剛性を向上させ軽量化を達成できる弾性率に優れる透明樹脂組成物の提供を課題とする。

【0013】また、有機樹脂材料は無機材料に比べて高温時に成形時の残留応力が開放され熱変形が大きいため、例えば自動車の窓ガラスのような大型の部品に適用すると、外周部の鋼材との熱ひずみを逃がす構造設計が必要となる。熱変形による伸長を吸収する構造が充分でない時は、樹脂ガラス表面に波打ちが発生したり樹脂ガラスそのものが割れたりする問題が発生するからである。すなわち、本発明は、樹脂材料の熱膨張率を低減できる透明樹脂組成物の提供を課題とする。

【0014】加えて、従来の無機充填材の配合では、透過光線の反射・散乱や吸収が増大して部材の透明性が悪くなるという問題に鑑み、透明性を保ちながら透明樹脂部材の弾性率を向上させ、かつ熱膨張率を低減させ得る改質シリカ組成物の提供を課題とする。

【0015】更に、有機樹脂材料は鋼材に比べ硬さが低く、自動車の窓ガラス、外板または人が触れる内装材や建材等の外部にさらされる部位に適用するには、異物接触による樹脂表面の擦傷性を向上させことが必要である。すなわち、本発明は、高剛性、低熱膨張、耐擦傷性の特性を有する樹脂材を設計仕様に合わせ自由に形状加工ができまた低コストで実現できる樹脂材料および製造方法の提供を課題とする。さらに、該樹脂組成物を用いた成形体、自動車用部品それらの製造方法の提供をも課題とする。

【0016】

【発明の効果】本発明者等は、透明母材樹脂への均一な分散をさせるために、特定の無機配合材を選定することで、透明樹脂組成物が得られることを見出し本発明に至った。

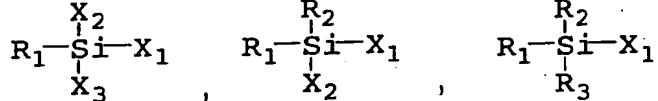
【0017】本発明は、微粒子シリカが、シラノール基の疎水化率(A)とアルキル基の総炭素数(B)との積(A×B)が0.45~8となるように改質されている

ことを特徴とする改質シリカ組成物であり、樹脂への均一分散が可能であり、配合によって樹脂に透明性を付与しつつ熱膨張性を低減し得る。

【0018】本発明は、上記改質シリカ組成物と透明樹脂とからなる透明樹脂組成物（C）であり、特定のシリカ組成物を使用することで、モンモリロナイト等の粘土質の無機充填材とは異なり着色を防止することができ、かつ透明性に優れる樹脂を得ることができるからである。

【0019】本発明は、上記透明樹脂組成物（C）と熱可塑性樹脂（D）とを少なくとも1層づつ積層した熱可塑性樹脂積層体であって、該透明樹脂組成物（C）と該熱可塑性樹脂（D）とが交互に積層されていることを特徴とする熱可塑性樹脂積層体であり、上記透明樹脂組成物（C）を含む積層体とすることで、特に透明性に優

れ、かつ高剛性、高耐衝撃性、低熱膨張、耐擦傷性が向 *
Y



【0023】(式中、R₁、R₂、R₃はそれぞれ独立して炭素数1～20の分岐を有していてもよいアルキル基を示し、X₁、X₂、X₃はそれぞれ独立して塩素原子、水素原子、炭素数1～8のアルコキシ基を示す。)
本発明は、上記改質シリカ組成物の溶解液と、該透明性樹脂溶液とを混合することを特徴とする、上記透明樹脂組成物(C)の製造方法であり、該方法によれば、特定の改質シリカ組成物が均一に分散した透明性、剛性に優れる透明樹脂組成物(C)を簡便に製造することができ
る。

【0024】また本発明は、加熱成形および／または加圧成形により積層することを特徴とする上記熱可塑性樹脂積層体の製造方法であり、加熱成形および／または加圧成形によって簡単に積層体を製造することができる。

【0025】本発明は、上記熱可塑性樹脂積層体を金型に挿入し、射出成形法または圧縮成形法で充填樹脂と該挿入積層体の外周部とを一体で成形することを特徴とする、車両用内外装部品成形体の製造方法であり、不要の工程を増加させることなく自動車用内外装部品成形体の製造方法が製造できる。

【0026】本発明の樹脂組成物によって樹脂製ワイパー・システム、樹脂製ドアミラーステイ、樹脂製ピラー、熱線付き樹脂製ウインドウ、樹脂製ミラー、樹脂製ランブリフレクター、樹脂製エンジンルーム内カバーおよびケース、エンジンルーム内カバーおよびケース、樹脂製冷却装置部品を得ることができる。

【0027】本発明の改質シリカ組成物、それを用いた透明樹脂組成物は、母材樹脂に配合する無機成分としてのシリカの親和性向上に着目して開発検討してきたものである。その結果、透明性を損なわずに強度向上と熱膨

*上し、高温時にもソリの発生が抑制された積層体となる。

【0020】本発明は、上記熱可塑性樹脂積層体を用いた車両用内外装部品成形体、車両用外板または樹脂ウィンドウであり、透明性、剛性、高温時にソリなどが抑制された上記透明樹脂組成物（C）や上記積層体を使用することで、大型かつ剛性および耐衝撃性に対する要求性の強い車両用途に有效地に使用でき、特に視野の確保に強い要求性のある樹脂ウィンドウとしても有效地に使用でき

【0021】本発明は、下記式で示されるシリコーン系化合物で微粒子シリカを改質することを特徴とする、改質シリカ組成物の製造方法である。

[0022]

[化2]

張率の低減を図れる手法を見出した。この材料を自動車や家電あるいは住宅等の工業用途に用いれば、部材の軽量化と造型の自由度の拡大を図ることができる。例えば既述の自動車のウィンドウで使用すれば、無機ガラスと代替でき車両の軽量化と新規デザインの創出に大いに貢献できる。このとき積層体とすることで一層の機械的特性を向上させることができ、車両用途において軽量化が達成可能となり省燃費とCO₂排出低減から地球環境の保全にも寄与することになる。

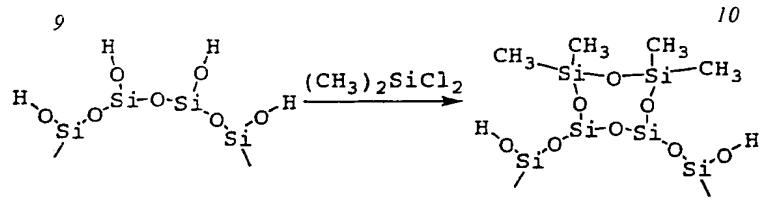
[0028]

【発明の実施の形態】本発明の第一は、微粒子シリカが、シラノール基の疎水化率（A）とアルキル基の総炭素数（B）との積（A×B）で示す改質係数が、0.45～8となるように改質されていることを特徴とする改質シリカ組成物である。ここに、シラノール基の疎水化率（A）とは、微粒子シリカのシラノール基に含まれる水素原子がアルキル基と置換した割合であり、0を超える1以下の数である。また、アルキル基の総炭素数（B）とは、シラノール基の水素原子が直接置換することで付加されたアルキル基の炭素数の合計である。

【0029】 例えば、模式的に微粒子シリカの構造を下記左式に示し、これをジメチルジクロロシランで改質して下記右式で示す改質シリカ組成物が得られた場合には、シラノールの疎水化率 (A) は、4個のシラノール基の内の2個を改質しているので疎水化率 (A) は $2/4 = 0.5$ であり、メチル基が4個付加されているためアルキル基の総炭素数 (B) は4であり、 $A \times B = 2$ となる。

[0030]

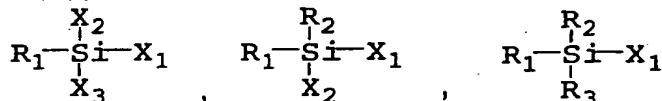
【化3】



【0031】本発明では、改質係数(A×B)は、0.4.5~8、好ましくは0.45~4、特に好ましくは0.5~2である。微粒子シリカのシラノール基がアルキル基による疎水化処理を受けることで母材樹脂との親和性が向上するからである。特に、改質係数がこの範囲にある場合には、母材樹脂との親和性が増すためシリカ成分が母材樹脂に均一に分散し、透明性を悪化させることなく、高強度・低熱膨張率の透明樹脂が得られる。また、残存するシラノール基(-S i-OH)は、母材樹脂に含まれる官能基、例えば母材樹脂がポリメチルメタクリレートなどの場合には、その骨格に含まれるカルボニル基(-C=O)と水素結合を発生させるため、強度的により強固な透明樹脂組成物となる。

【0032】このような改質シリカ組成物を製造するには、シラノール基を有する微粒子シリカに、シラン系、シラザン系、シロキサン系など種々のシリコーン化合物で処理する。

【0033】微粒子シリカとしては、シラノール基（-Si-OH）を有する無機シリカであれば特に制限無く使用できる。シラノール基の末端の水素原子は、活性なプロトン性の性質をもちアルカリ成分とよく反応し、か*



【0036】(式中、R₁、R₂、R₃はそれぞれ独立して炭素数1～20の分岐を有していてもよいアルキル基を示し、X₁、X₂、X₃はそれぞれ独立して塩素原子、水素原子、炭素数1～8のアルコキシ基を示す。) ここに炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、があり、炭素数1～8のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ベンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基等がある。含まれるアルキル基が微粒子シリカに付加することで、疎水性を付与することができる。また、X₁、X₂、X₃としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、2-

*つ窒素原子、フッ素原子、更にはカルボニル基に含まれる酸素原子等の電気陰性度の大きい原子を含む官能基との間に水素結合を形成する性質がある。このため、改質シリカ組成物を樹脂母材に混合すると、母材樹脂中にしっかりと混合されるからである。微粒子シリカとしては、一般に市販されている四塩化珪素 ($SiCl_4$) の高温加熱加水分解品や珪酸ソーダ ($(SiO_2)_n \cdot Na_2O$) の加水分解により得られるもの等を原料とすることができます。前者は微粉末状で、後者は水分散型あるいは有機溶媒分散型のコロイド状で販売されているが、本発明では双方の微粒子シリカを改質シリカ組成物の原料として用いることができる。また、微粒子シリカは、平均一次粒子径が 380 nm 以下であること、より好ましくは $5\sim50\text{ nm}$ であることが好ましい。これを透明樹脂に配合した場合に、透明性に優れる樹脂となるからである。

【0034】微粒子シリカの改質剤としては、下記に示す化合物が特に好ましい。

[0035]

[11.4]

—エチルヘキシリオキシ基、オクチルオキシ基等がある。X₁、X₂、X₃はシラノール基と反応しやすいため、改質割合の調整が容易である。

【0037】より具体的には、微粒子シリカを改質するシリコーン化合物としては、1置換アルキルのシリコーン化合物として、n-ブチルトリクロロシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-デシルトリクロロシラン、n-デシルトリエトキシシラン、ジメトキシメチルクロロシラン、n-ドデシルトリクロロシラン、n-ドデシルトリエトキシシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、n-ヘプチルトリクロロシラン、n-ヘキサデシルトリクロロシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリクロロシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-ブロピルトリクロロシラン、n-ブロピルトリエトキシシラン、n-ブロピルトリメトキシシラン。

11

エトキシシラン、*n*-ブロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0038】また、2置換アルキルのシリコーン化合物としては、*n*-ブチルメチルジクロロシラン、*n*-デシルメチルジクロロシラン、ジ-*n*-ブチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-*n*-ヘキシルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルメトキシクロロシラン、ジ-*n*-オクチルジクロロシラン、ドコシルメチルジクロロシラン、ドデシルメチルジクロロシラン、ドデシルメチルジエトキシシラン、エチルメチルジクロロシラン、*n*-ヘプチルメチルジクロロシラン、*n*-ヘキシルメチルジクロロシラン、メチルベニチルジクロロシラン、*n*-オクタデシルメトキシジクロロシラン、*n*-オクタデシルメチルジクロロシランなどが挙げられる。

【0039】また、3置換アルキルのシリコーン化合物としては、*n*-デシルジメチルクロロシラン、エチルジメチルクロロシラン、*n*-オクタデシルジメチルクロロシラン、*n*-オクタデシルジメチルメトキシシラン、*n*-オクチルジメチルクロロシラン、*n*-ブロピルジメチルクロロシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチル-*n*-ブロポキシシラン、トリ-*n*-ブロピルクロロシランなどが挙げられる。

【0040】このようなシリコーン化合物は、含まれるアルキル基が疎水性を示すため、これによって改質された改質シリカ組成物は有機樹脂との相溶性に優れ、特に
(メタ)アクリル系、ポリカーボネート系そしてポリスチレン系樹脂等との親和性を向上させることができる。母材樹脂との親和性の向上によりシリカを母材樹脂に均一に分散させることができる。

【0041】本発明の改質シリカ組成物の形状については特に限定されず、一般的な略球状だけでなく、直方体や板状、繊維のような直線形状、枝分かれした分岐形状等も用いることができる。しかしながら、改質シリカ組成物の直線距離で最も長い部分の長さの平均値（以下、平均一次粒子径という）は、その形状によらず可視光波長である380nm以下、より好ましくは5~50nmの範囲であることが好ましい。380nm以下とすることでこれを配合した樹脂組成物の透明性を担保できる。なお、5~50nmのものは、透明性の確保の点で優れる。

【0042】本発明の改質シリカ組成物は以下の方法で調製することができる。すなわち、本発明の第二は、上記式で示すシリコーン系化合物で微粒子シリカを改質することを特徴とする、改質シリカ組成物の製造方法である。

【0043】微粒子シリカをシリコーン化合物で改質す

12

るには、シクロヘキサン等の溶媒中に微粒子シリカの粉末を分散し、ついで改質剤であるシリコーン化合物を添加し、還流処理をする、いわゆる液相法によって行なうことができる。反応終了後、生成物をシクロヘキサンで洗浄する。この際、微粒子シリカを分散させる溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどのパラフィン系炭化水素；シクロブタン、シクロヘキサン、シクロヘキサンなどのシクロパラフィン系炭化水素、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、アセトシン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素等を使用できる。微粒子シリカは、上記溶媒中に1~10質量%の濃度に分散させる。改質係数は、改質剤の種類および濃度と、還流時間とで調整することができる。好ましい反応温度は、40~200°Cであり、還流時間は0.5時間以上である。なお、塩素系改質剤で改質する場合には、発生する塩化水素を捕捉するために、改質反応には触媒を使用することもできる。このような触媒としてはピリジンがあり、その添加量は、塩素系改質剤100質量部に対して0~300質量部を添加する。

【0044】このような改質は、真空ラインの中で微粒子シリカの粉末を加熱して吸着水を除去した後、改質剤である上記シリコーン化合物の蒸気を導入して200~300°Cで加熱する、いわゆる気相法によって行なうことができる。改質係数は、改質剤の導入量および導入する改質剤の種類によって調整することができる。なお、改質前の微粒子シリカが水に分散したコロイド状である場合には、水との反応性を回避するために水を例えばメチルエチルケトン等の有機溶媒に置換する必要がある。このような置換方法は特開平2000-44226号等で開示されている。

【0045】本発明の第三は、前記改質シリカ組成物と透明樹脂とからなる透明樹脂組成物（C）である。なお、本明細書における透明樹脂とは、全光線透過率が75%以上の樹脂をいう。該透明樹脂としては、ポリメチルメタクリレート等の（メタ）アクリル系高分子材料、ポリカーボネート系高分子材料、ポリスチレン系高分子材料、ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエスチル系高分子材料が挙げられるが、より透明性の高い樹脂との観点からは（メタ）アクリル系高分子材料、ポリカーボネート系高分子材料およびポリスチレン系高分子材料が好ましい。次いで、改質シリカ組成物に含まれるシラノール基と該母材樹脂に含まれる官能基との相互作用を勘案すると、カルボニル基（-C=O）を有するメチルメタクリレートを含む（メタ）アクリル系高分子材料や、ポリカーボネート系高分子材料が好ましい。特に、自動車窓ガラスなど屋外での使用頻度の高い部材の場合は、耐候性の良い（メタ）アクリル系高分子材料を使用することが好ましい。なお、（メタ）アクリル系高分子材料、ポリカーボネート系高分子材料およびポリスチレン系高分子材料としては、それぞれ（メタ）アクリ

ル系单量体、二価のフェニール系单量体、スチレン系单量体等を主成分とするものがあり、特にメタクリル系单量体、(メタ)アクリル系单量体、ジフェニルカーボネートやビスフェノールAを主要構成要素とする高分子材料である。また、本発明の透明樹脂組成物(C)は、透明樹脂に改質シリカ組成物が分散しているものであり、改質シリカ組成物に含まれるシラノール基と、透明樹脂に含まれる官能基とが水素結合を形成することによって、該透明樹脂と微小なシリカ組成物の界面相互作用が向上し、透明性に優れる透明樹脂組成物(C)が得られる。

【0046】本発明の透明樹脂組成物(C)としては、前記改質シリカ組成物が、前記透明性樹脂100質量部に対して1~80質量部、より好ましくは3~40質量部配合することが好ましい。改質シリカ組成物量を特定範囲に制限することで、剛性、耐衝撃性を確保し、かつ透明性を付与することができるからである。該改質シリカ組成物の配合量が増すにつれて透明樹脂組成物(C)の強度は増しつつ熱膨張率も低下するが、配合量が80質量部を超えても更なる特性向上は少なく、透明性が低下し、また比重が高くなつて部材の質量が増える場合がある。一方、配合量が1質量部を下回ると、熱膨張率の低減効果が低く、透明樹脂組成物の強度向上の機能に劣る場合があるからである。なお、透明樹脂組成物の強度向上は、改質シリカ組成物の配合量が3質量部以上になると認められ、40質量部を下回ると所定の機能の全てを確保でき、かつ重量増加を最小限に押さえることができる。これらより、透明樹脂100質量部に対する改質シリカ組成物の配合量は、3~40質量部とすることが好ましい。

【0047】本発明の透明樹脂組成物(C)の製造方法としては特に制限はないが、透明樹脂を溶媒に溶解し、これと前記改質シリカ組成物の溶解液とを混合することで調製することができる。すなわち、本発明の第四は、前記改質シリカ組成物の溶解液と、該透明性樹脂溶液とを混合することを特徴とする透明樹脂組成物(C)の製造方法である。

【0048】前記改質シリカ組成物を溶解する溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等のパラフィン系炭化水素類；シクロブタン、シクロヘキサン、シクロヘキサンなどのシクロパラフィン系炭化水素；メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、アセトシン、ベンゼンなどの芳香族系炭化水素等がある。改質シリカ組成物の溶解液中の改質シリカ組成物の濃度としては特に制限はないが、混合の均一性や操作性の点から20質量%以下であることが好ましい。

【0049】また、透明樹脂溶液としては、透明樹脂の種類によって溶媒を適宜選択することができ、例えば、メチルメタアクリレートなどを单量体主成分に含む(メタ)アクリル系高分子材料の場合には、アセトン、アニ

リン、キシレン、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル、トルエン、そしてメチルエチルケトンなどの芳香族系やケトン系の有機溶媒を好ましく使用することができる。本発明では、透明性樹脂溶液と改質シリカ組成物を混練後、溶媒を除去することで透明樹脂組成物(C)を調製することができる。なお、凝固用の溶剤としては、エタノール、メタノール、ブタノールなどのアルコール類があり、その配合量は、透明性樹脂溶液100質量部に対して10~300質量部、より好ましくは50~100質量部である。

【0050】本発明の透明樹脂組成物(C)には、必要に応じて透明性を阻害しない様々な添加剤、例えば帯電防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、エネルギー消剤、難燃剤、顔料、着色剤等を添加してもよい。

【0051】本発明の第五は、上記透明樹脂組成物(C)と熱可塑性樹脂(D)とを少なくとも1層づつ積層した熱可塑性樹脂積層体であつて、該透明樹脂組成物(C)と該熱可塑性樹脂(D)とが交互に積層されていることを特徴とする熱可塑性樹脂積層体である。各樹脂層が接着剤等で接合された場合には、単層の特性は接着層で緩衝または吸収されて隣接樹脂層への影響が低下し、単層の特性を積層体全体に波及させることができない。しかしながら、本発明の積層体は、各樹脂層を熱溶着するものであり、単層が有している剛性等の特性を活かし熱変形等単層が持つ短所をカバーし積層体の剛性を向上させ、高温時における各層の残留応力によるソリ等を積層体全体で抑制することができる。

【0052】このような積層体においては、透明樹脂組成物(C)の上記改質シリカ組成物の配合量を変えた層を組み合わせることで、該積層体に種々の特性を持たせることができる。例えば、該積層体の最表層に上記改質シリカ組成物の配合量が高い層を設けることで、耐擦傷性を高めることができる。また、最上層と最下層における上記改質シリカ組成物の配合量を多くすることで、剛性を高くし、かつ上層および下層の拘束力を持たせ高温時の残留応力による熱変形を抑えることもできる。更に、中間層に上記改質シリカ組成物の配合量を多くすることで、剛性を高くし、より熱変形抑制力を高めることもできる。加えて、上層における改質シリカ組成物の配合量を多くし、下層には改質シリカ組成物の配合量を少なくして該積層体に改質シリカ組成物の配合量の勾配を設けことで、剛性分布を変えて熱変形によるソリの方向を制御することができ、また上層に改質シリカ組成物の配合量を少なくさせることも可能である。すなわち、上記透明樹脂組成物(C)と該熱可塑性樹脂(D)とを熱溶着して積層体を得ることで、各単層が有している特性を引き出し積層体の弾性率を高くし耐衝撃性向上および剛性向上を図ることができ、かつ最表層やそれに隣接する層のシリカ配合量を増すことで耐擦傷性を高めること

ができ、拘束力を有する層を形成することで熱変形を抑制しソリや変形による表面の凹凸を解消し、外観品質を向上することができる。さらに、上記改質シリカ組成物を配合することで、各樹脂層の熱膨張を低く抑え、積層体自体の低熱膨張化を達成することができる。各樹脂層の熱溶着がなく接着剤等で接合されていると、単層の特性は、接着層で緩衝あるいは吸収され隣接樹脂層への影響が低下し単層の特性を積層体全体に波及させることができない。

【0053】改質シリカ組成物の配合は、積層体各層に配合することも、また表層あるいは下層のみといった一部の樹脂層に配合することもできる。積層体の剛性を向上させる観点から各層に配合するのがより好ましい。用途に応じ上層から下層へ配合量の勾配を設けることもできる。いずれにしても、該透明樹脂組成物（C）と熱可塑性樹脂（D）とを少なくとも1層づつ積層した熱可塑性樹脂積層体であって、該透明樹脂組成物（C）と熱可塑性樹脂（D）とが交互に積層されていること場合には、高剛性、低熱膨張、耐擦傷性が向上し、高温時にもソリの発生が抑制された積層体となる。

【0054】また、熱可塑性樹脂（D）としては、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂、ポリ-4-メチルペンタ-1、熱可塑性ポリウレタン樹脂等を積層することができ、特にポリカーボネート樹脂を使用することが好ましい。ここにポリカーボネート樹脂は、ビスフェノールAに代表される二価のフェノール系化合物から誘導される重合体で、ホスゲン法、エステル交換法、あるいは固相重合法のいずれにより製造されたものでもよい。更に、従来からあるポリカーボネート樹脂の他にエステル交換法で重合したポリカーボネート樹脂でもよい。

【0055】該積層体の厚さは、0.5～10mm、より好ましくは1～5mmである。0.5mm未満ではシリカ配合量を増しても賦形後に形状維持が困難となる場合がある。また10mmを超すと中間層を拘束できず高温時のソリが発生し外観品質が劣る場合がある。なお、積層体の各樹脂層の厚さは、用途、要求性能により上記範囲内で好適な厚さを選択できる。

【0056】本発明の積層体の製造方法としては特に制限はないが、加熱成形や加圧成形により積層体を製造することができる。すなわち、本発明の第六は、加熱成形および/または加圧成形により積層することを特徴とする上記積層体の製造方法である。

【0057】例えばこのような第1の方法として、透明樹脂組成物（C）や熱可塑性樹脂（D）などの種類に応じた押し出し機を用い、これらを加熱溶融した溶融樹脂を共押し出し、積層数に応じたスリットを設けたTダイでシート状に成形し、隣接する各樹脂層を熱溶着する方法である。押し出し機とTダイの温度をほぼ同じ温度に維持し、各樹脂（D）または透明樹脂組成物（C）か

らなるシートが合流して積層体を形成する際には各シートの接合面は極く薄い固化膜を形成しているが、合流後に樹脂内部の熱で接合面が再溶融され、接合面に透明樹脂組成物（C）と樹脂（D）とが拡散した混合層が形成されることで各層が互いに強固に結合した積層体となる。

【0058】第2の方法は、上記透明樹脂組成物（C）または上記樹脂（D）の単層シート状物または第1の方法で製造した積層体を、加熱板を有するプレス機を用いて加熱し、次いで圧縮成形して積層体を製造する方法である。該単層シート状物を複数枚積層してから圧縮成形することで、本発明の積層体を製造することができる。第2の方法では、接合面に相当する面に脱着可能なパネルヒーターを挿入し、接合面の表面温度を高め表面を溶融状態にした後、パネルヒーターを取り出し圧縮成形することが好ましい。

【0059】第3の方法は、2色射出成形機で金型を前後に移動できキャビティ容積を可変できる金型を使用して、透明樹脂組成物（C）の単層シートを射出成形後、直ちに金型を後退し、後退で形成されたキャビティ空間に後退中あるいは後退直後に樹脂（D）を充填する。透明樹脂組成物（C）の表層にごく薄い固化膜が形成されるが、樹脂（D）をその上に充填することで、接合面の透明樹脂組成物（C）固化膜が充填した溶融樹脂（D）の熱で再溶融し、接合面に透明樹脂組成物（C）と樹脂（D）とが拡散混合した層を形成し、強固な接合面を形成する。この工程を繰り返して所定の積層構造の積層体を形成する。金型温度、射出する樹脂温度は、通常の射出成形より20～50℃高く設定すると熱溶着された積層体を得ることができる。積層体のサイズ、積層数等から上記の製造方法から好適な方法を選択できる。

【0060】なお、該積層体を構成する透明樹脂組成物（C）や樹脂（D）に必要に応じて透明性を阻害しない様々な添加剤、例えば帯電防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、エネルギー消剤、難燃剤等を添加して、これらの特性を有する積層体と/orでき、また積層体の下層を顔料または着色剤を含有する着色層とし、これに透明層を積層させて着色層と透明層とを有する積層体にすることもできる。

【0061】本発明の第七は、上記記載の樹脂組成物または熱可塑性樹脂積層体を用いた車両用内外装部品成形体、車両用外板および樹脂ウインドウである。

【0062】本発明の樹脂組成物または積層体は、透明性と剛性とに優れ、かつ高温にもソリなどが少ないために、車両用の外装部品や車両用外板の用途に好適である。例えば、図1で示すような、ドアモール1、ドアミラーのフレーム枠2、ホイールキャップ3、spoiler4、バンパー5、ウインカーレンズ6、ピラーガーニッシュ7、リアフィニッシャー8、ヘッドランプカバー50（図示せず）等の車両用外装部品成形体、図2a、図2

bで示すような、フロントフェンダー21、ドアパネル22、ルーフパネル23、フードパネル24、トランクリッド25、バックドアパネル(図示せず)等の車両用外板が挙げられる。例えば、図3で示すような、車両のフロントガラス(図示せず)、サイドガラス31、リアガラス32等に適用できる。

【0063】上記したように本発明では、更に、顔料等の着色剤を透明樹脂組成物(C)に混練したり、上記積層体に着色層を挿入して所望の色調を有する部品を得ることも可能である。また、本発明の積層体は、着色剤を含まない透明な積層体、または透明層と着色層とからなる積層体であってもよい。このため、上記記載の自動車以外でも美観、平滑性、透明感等の外観品質が要求され、かつ高剛性や表面の耐擦傷性を求められる用途、例えば建造物の外装材、内装材、鉄道車両の内装材等にも使用できる。

【0064】このような車両用部品や建築用内装材など
を含む各種部材の製造方法としては、射出成形、真空圧
空成形等を部品に合わせて適宜選択すればよい。一般的
なガラス繊維強化樹脂は、せん断応力を繰り返し受ける
ことによってガラス繊維が壊れるためにその物性が徐々
に低下しリサイクル性も低いが、本発明の透明樹脂組成
物 (C) は上記改質シリカ組成物を用いているためせん
断応力を受けにくく、物性の低下を抑えることができ
る。

【0065】その他、本発明の積層体を用いて、真空成形法、真空圧空法、加熱圧縮法、ブロー成形法等の公知の樹脂成形法によって賦形し、樹脂ガラス、自動車用外板等の外装部品、あるいは自動車用内装部品を成形することもできる。また、上記積層体を金型に挿入し、射出成形法または圧縮成形法で充填樹脂と該挿入積層体の外周部とを一体で成形して自動車用内外装部品成形体を製造することもできる。一体成形によれば、複雑な工程を必要とせずに目的の部材をうる事ができる。

【0066】本発明の第八は、上記樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製ワイパーシステム、樹脂製ドアミラーステイ、樹脂製ピラーである。本発明の樹脂組成物は、高剛性、高耐熱性であり、熱時／成形時の寸法安定性、透明性にも優れるため、例えばワイパーシステムやピラー等のような視界の向上が要求される部品の用途に好適である。

【0067】従来のワイパーシステムは、黒色塗装仕上げの鋼鉄と黒色のゴムで構成され、低速作動時に視界が妨げられる場合があった。また、従来のドアミラーステイは、外板と同色もしくは黒色塗装仕上げの樹脂製であり、右左折時の視界が妨げられる場合があった。また、従来のピラーは鋼鉄製であり、フロントピラー、センターピラーは通常走行時や右左折時、リアピラーは後方移動時や後方確認時に視界が妨げられる場合があった。この場合、これらの部品に透明な樹脂材料を使用すれば視

界は向上するが、高い剛性や耐熱性、熱時／成形時の寸法安定性を満たすことは困難で、従来の透明樹脂材料では上記問題の解決は難しかった。しかしながら本発明の樹脂組成物は、高剛性、低熱膨張率、低熱収縮率を有する透明材であり、該樹脂組成物を用いることで上記問題が解決された。しかも、部品の透明化は、視界向上だけでなく意匠性の向上にも寄与し得る。

【0068】一例として図4にワイヤーシステムの模式図を示す。ワイヤーシステムはワイヤーアーム(41)とワイヤーブレード(42)から構成され、ワイヤーアーム固定用ナット穴(45)を中心として半弧を描くよう作動する。ワイヤーブレード(42)は、一般に弹性を有する支持部分(43)と軟らかいゴム部分(44)とから構成され、本発明のワイヤーシステムにおいては、ワイヤーアーム、ワイヤーブレード、ワイヤーブレード支持部分の少なくとも1つに本発明の樹脂組成物を透明材として用いたものである。なお、本発明のワイヤーシステムにおいては、該ゴム部分として耐久性が高く比較的透明性の高いシリコンゴム等を用いることが好ましい。また、ワイヤーブレードの支持部分として、本発明の樹脂組成物に適量のアクリルゴム成分を加えた樹脂組成物を用いて調製してもよい。ワイヤーブレードの支持部分に適度な弹性を与えることができるからである。このような樹脂組成物としては、例えば、本発明の樹脂組成物100質量部に対して、アクリルゴム(アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルやその共重合体等で、例えば日本ゼオン社製NipolAR31がある。)を1~30質量部添加したものがある。

(11)

19

脂ルーフパネルとの一体成形体とすることもできる。

【0070】本発明の第九は、透明部と不透明部を有する樹脂成形体であって、少なくとも透明部が上記樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂成形体である。本発明の樹脂組成物は、高剛性、高耐熱性を有し、熱時／成形時の寸法安定性、耐薬品性、透明性にも優れるため、透明部と不透明部とを有し、これらを一体に成形した樹脂成形体の用途にも好適に使用できる。このような樹脂成形体を、自動車部品を例に説明する。

【0071】自動車には、各種ランプ類やカバー、ガラス等の透明な部品と、外板や各種内装部品のような不透明な部品が混在している。これらの部品にはそれぞれ透明性、剛性、耐熱性、低線膨張率、低成形収縮率、耐薬品性等、異なる様々な特性が要求されるため、従来の樹脂材料ではこれら透明な部品と不透明な部品との一体化は難しかった。しかし本発明の樹脂組成物は、射出成形、真空圧空成形などによって容易に成形できるため、本発明の樹脂組成物を透明材として使用して、高剛性、高耐熱性、低線膨張率、低成形収縮率、高耐薬品性を確保しつつ、透明な部分と不透明な部分とを一体成形させ、部品点数及び工程数の削減、部品重量を低下させることができる。また、透明部と不透明部の一体形成により、従来分割されていた外形線が一つの連続するラインで形成できるため、部品外観の向上が図れる。より具体的には、透明性を必要とするヘッドライトはその周囲に存在するバンパー、フロントグリル、フェンダ、フードといった不透明の別の部品と接している。これらを一体成形すると部品点数の削減が可能となり、一体化された部品を組み付ければよいため、組み立て時の工程数も削減できる。特に、本発明の樹脂組成物は耐熱性に優れるため、ランプの熱源が近くて樹脂が溶融するなどの問題もない。従来のヘッドライトはポリカーボネート樹脂製でできているため耐光性が低く、太陽光に暴露されると黄変するため表層コーティングが必要であった。しかしながら、本発明の樹脂組成物を用いるとこのような問題も解決される。

【0072】このような樹脂組成物の製造方法としては特に制限されるものではない。例えば、透明性が必要とされる部品として自動車用ガラスがあり、ドアに付属するサイドガラス、バックドアガラス、リアフェンダーとルーフに接着してあるリアクウォーターガラス、リアガラス等と称呼されている。サイドガラスやバックドアガラスは、ドアアウターとドアインナーとの間にガラスが配置される構造である。予めドアアウターとドアインナーとを用いて内部に中空部を形成させ、該中空部に本発明の樹脂組成物を流し込むことで、ドアアウター・ドアインナー・ガラスを一体に成形することができる。同様にして、ピラーガーニッシュとリアクウォーターガラスとを一体化することもできる。本発明の樹脂成形体を図5で示すが、上記ピラーガーニッシュとリアクウォータ

20

一ガラスとを一体化した樹脂成形体に限らず、ランプ・フード・フェンダー一体樹脂成形体（51）、ピラーガーニッシュ・ガラス一体樹脂成形体（52）、ルーフ・フェンダ・ガラス一体樹脂成形体（53）、バックドア・ガラス一体樹脂成形体（54）、ドア・ガラス一体樹脂成形体（55）等がある。なお、ドアロックやワイパー・モーター等は後工程で部品の中空部に設置すればよい。

【0073】更に、自動車用内装材としてインストルメントパネルの場合には、従来から、計器類、その透明なカバー、クラスター・リッドが別部品で作られている。しかししながら本発明の樹脂組成物を用いて透明樹脂部と不透明樹脂部とを一体で成形すると、予めインストルメントパネル（61）と計器類のカバー（62）との一体化によってインストルメントパネルに数種の部品を集約させ、部品点数を削減しつつ軽量化を図ることができる。図6にこのようなインストルメントパネルの模式図を示す。

【0074】また、本発明の樹脂組成物を使用して、樹脂成形体の一部が透明部であり他の部分が不透明である、高強度・高剛性を保持した部材とすることもできる。例えば、ルーフの一部に本発明の樹脂組成物を用いると該部分を透明にすることができ、ガラス製サンルーフを設けなくとも透明なルーフとすることができる。なお、上記樹脂成形体において、不透明部は着色していてもよい。

【0075】本発明における透明部と不透明部とを有する樹脂成形体において、着色した不透明部の樹脂成形体を得るには、着色した原料樹脂を用いる方法、不透明部に塗装または印刷して着色する方法、または不透明樹脂として着色シートを使用する方法等がある。

【0076】着色した原料樹脂の調製方法としては、原料樹脂に予め顔料を分散させておく方法の他、原料樹脂ペレットと顔料ペレットを同時に溶融・混練させ、射出成形機を用いて金型内に射出して着色樹脂を得る方法がある。該着色樹脂を用いて本発明の樹脂成形体を製造するには、統いて金型を開き、または溶融樹脂通過経路を新たに作り、別のシリンダを用いて金型の空隙部に透明溶融樹脂を射出すればよい。これによって透明部と着色した不透明部とを有する樹脂成形体を製造することができる。なお、不透明樹脂を先に射出するか透明樹脂を先に射出するかはどちらでも良い。

【0077】塗装または印刷により着色した不透明部を形成するには、予め透明樹脂を溶融して目的の樹脂成形体を形成し、その後該樹脂成形体の表面または裏面から塗装または印刷を施して着色および不透明性を確保する方法である。溶融樹脂の賦形前に塗装または印刷を施し、その後に賦形することもできる。

【0078】不透明樹脂として着色シートを使用する場合には、予め着色された不透明シートを予備賦形してお

き金型内に配置し、統いて溶融透明樹脂を金型内に注入し、樹脂を冷却固化させ、その後に金型より取り出せば、本発明の樹脂成形体を得ることができる。

【0079】また、上記方法によれば、例えばルーフ・フェンダ・ガラス一体樹脂成形体として、ガラス部が透明部であり、ルーフとフェンダとが不透明である樹脂成形体に限らず、ガラスの上部とルーフの一部が透明部であり、フェンダとガラスおよびルーフの残部が不透明の樹脂成形体とすることもできる。

【0080】更に、本発明の透明部と不透明部とが一体成形された樹脂成形体は、本発明の樹脂組成物と顔料とによって構成できるが、本発明の樹脂組成物と他の樹脂とを積層した多層積層体で構成することも可能である。このような多層積層体は少なくとも本発明の樹脂組成物から成る層を一層以上含んでいればよく、好ましくは積層体の最表面層と最下層、更に好ましくは中間層にも該樹脂組成物層を設けることができる。多層積層体とすることで本発明の樹脂組成物のみでは発現できないような付加機能をも付与することが可能となる。なお、多層を構成する他の樹脂の種類や各層の厚さは、樹脂成形体の用途に応じて適宜選択することができる。

【0081】本発明の第十は、本発明の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする熱線付き樹脂製ウィンドウ、樹脂製ミラー、樹脂製ランプリフレクター、樹脂製エンジンルーム内カバーおよびケース、樹脂製冷却装置部品である。

【0082】本発明の樹脂組成物は、高剛性、高耐熱性であり、熱時／成形時の寸法安定性、耐薬品性、透明性にも優れるため、例えば樹脂製ウィンドウや樹脂製ミラー、ランプリフレクター、エンジンルーム内カバーおよびケース等の部品の用途に好適であり、部品点数、工程数、重量の低減が可能になる。更に本発明の樹脂組成物を透明材として用いることで、透明性が要求される部品の材料代替が可能になり、防曇性や視界の向上が図られる。例えば、図7に示すリアウインドウ(73)、ドアウインドウ(72)、フロントウインドウ(71)などの樹脂製ウインドウは、防曇機能を付与するため成形体の内部や表面に加熱可能な熱線ヒータを設けることがある。従来の透明樹脂材料を用いた場合には、熱線ヒータによる樹脂材料の耐熱性や熱膨張が課題となるが、本発明の樹脂組成物を用いるとこれらの問題がない。また、本発明の樹脂組成物は高い剛性を有するので、フロントウインドウ(71)、ドアウインドウ(72)、リヤウインドウ(73)等の大型部品に応用可能で軽量化することができる。尚、熱線ヒータの形成方法としては、例えばフィルム化された熱線部をインサート成形する方法や、室内側表面に熱線部を蒸着・塗布・印刷法等により形成する方法等が挙げられる。また、本発明の透明樹脂を用いて樹脂製サイドミラー(74)（図7参照）を製造すると、従来のガラスや透明樹脂を用いた場合に比べ

軽量化ができ、これに熱線ヒータを設ければ防曇機能を付与することも可能になる。図7に示したサイドミラー以外にも車室内のルームミラー等にも適用可能である。

【0083】また、図8に自動車ランプの横断面図を示す。車体側基体(81)に固定されたアウタ部材(82)の内部にリフレクター(83)が配置され、該リフレクターにはバルブ(84)と光軸調整器(85)が連結し、該アウタ部材ははさらにアウタレンズ(86)が嵌合されている。従来の樹脂材料を用いてリフレクターを構成すると、耐熱性・線膨張率・線膨張異方性に劣る場合があったが、本発明の樹脂組成物を用いるところらの問題が解決できる。特に、本発明の樹脂組成物は高い剛性を有するため軽量で高耐熱性が確保でき、かつ寸法安定性と表面平滑性に優れるランプリフレクターとで、ヘッドライト、フォグランプ、リアコンビランプ等のリフレクター、またはヘッドライトのサブリフレクター等に好適に使用できる。尚、反射部の形成方法としては、例えば該部材を製造する際に反射膜部をインサート成形する方法や、該部材を射出成形・プレス成形により成形後に、反射部に蒸着膜を形成させる方法等がある。

【0084】また、本発明の樹脂組成物を使用して、エンジンルーム内カバーおよびケースに応用することができる。エンジンルーム内を図9および図10に示す。本発明の樹脂組成物は透明性、耐熱性、耐薬品性、剛性強度に優れるため、温度条件の厳しいエンジンルーム内において使用可能で、かつ軽量な部品とすることができます。このような部品として、例えばラジエーター(91)、冷却液リザーブタンク(92)、ウォシャータンクインレット(93)、電気部品ハウジング(94)、ブレーキオイルタンク(95)、シリンダーヘッドカバー(96)、エンジンボディー(101)、タイミングチェーン(102)、ガスケット(103)、フロントチェーンケース(104)などがある。しかも、本発明の樹脂組成物は透明であるため、上記ウォッシュタタンクインレット、電気部品ハウジング、ブレーキオイルタンク、シリンダーヘッドカバー、タイミングベルトカバー等のタンクあるいはカバー内の視認性を向上させることができる。

【0085】本発明の樹脂組成物は、耐熱性、耐薬品性、剛性強度に優れたより軽量な部品とすることができますことから、自動車エンジンルーム内で冷却水との接触下で使用される部品用途に好適に使用される。このような樹脂製冷却装置部品を図11、12に示す。例えば、図11に示すウォーターパイプ(111)、Oーリング(112)、ウォーターポンプハウジング(113)、ウォーターポンプインペラ(114)、ウォーターポンプ(115)、ウォーターポンプブーリ(116)、図12に示すウォーターパイプ(121)、サーモスタッフハウジング(122)、サーモスタッフ(123)、ウォーターインレット(124)等のラジエータータン

クのトップおよびベースなどのラジエータータンク部品、バルブなどの部品が挙げられる。該樹脂組成物を使用すると軽量化、耐薬品性向上、燃費向上が図られるため、その実用価値が高い。

【0086】尚、本発明の上記各部品は、本発明の樹脂組成物のみでも構成できるが、例えば本発明の樹脂組成物を他の樹脂材料と積層した多層積層体で構成することも可能である。このような多層積層体は少なくとも本発明の樹脂組成物から成る層を一層以上含んでいればよく、好ましくは積層体の最表面層と最下層、更に好ましくは中間層にも該樹脂組成物層を設けることができる。多層積層体とすることで本発明の樹脂組成物のみでは発現できないような付加機能をも付与することが可能となる。なお、各層を構成する他の樹脂の種類や各層の厚さなどは、使用目的に応じて適宜選択することができる。

【0087】本発明の第十一は、上記樹脂組成物を含んで成る、大気と連通した中空構造および／あるいは密閉された中空構造を有することを特徴とする樹脂一体成形体である。上記のように、本発明の樹脂組成物は、高剛性、高耐熱性であり、熱時／成形時の寸法安定性にも優れるため、例えばドアやルーフ、フード等のような中空構造を有する部品の用途に好適である。自動車の外板および内外装部品は、鋼板と樹脂パネルより構成され、かつ部品内部に補機等を装着する中空構造を有している部品が多い。例えば、側面ドアおよびバックドアは、外側および内側を鋼板で中空構造を構成し、塗装を経て組み立て工程で内側鋼板に樹脂パネルを取り付け、中空構造内に各種補機等を取り付けている。また、ルーフ、フード、トランクリッド、バックドア等は、外板および補強レインホース等を鋼板で構成し、塗装後に内側に樹脂部品を取り付けている。これらの中空構造を有する部品は大型であり、剛性／寸法安定性も要求されるため、従来の樹脂材料では一体成形が難しかった。しかしながら、高剛性、低熱膨張率、低熱収縮率を有する本発明の樹脂組成物を使用すると一体成形が可能となり、これらの部品の部品点数、工程数、重量の低減が可能になる。

【0088】本発明の樹脂一体成形体は、本発明の樹脂組成物のみでも構成できるが、例えば本発明の樹脂組成物を他の樹脂材料と積層した多層積層体で構成することも可能である。このような多層積層体は少なくとも本発明の樹脂組成物から成る層を一層以上含んでいればよく、好ましくは積層体の最表面層と最下層、更に好ましくは中間層にも該樹脂組成物層を設けることができる。多層積層体とすることで本発明の樹脂組成物のみでは発現できないような付加機能をも付与することが可能となる。多層積層体を構成する他の樹脂の種類や各層の厚さなどは、使用目的に応じて適宜選択することができる。なお、このような多層積層体として、本発明の熱可塑性樹脂積層体を使用することもできる。

【0089】本発明の樹脂一体成形体は、最表面層に表

皮材、意匠印刷層等の加飾層を設けることで意匠性、触感、質感を高め商品性を向上することができる。たとえば起毛シート、エンボス紋様シート、レーザー紋様シート、木目調シート等の表皮材を最表面層に設けた成形体は、ルーフ室内側、ピラーガーニッシュ類、インストルメントパネル等に用いることができる。前述の多層積層体を用いた場合には、意匠印刷層はその中間層に設けてもよく、表層を透明材としてすることで光沢感、深み感を高めることができる。

10 【0090】また、本発明の中空構造を有する樹脂一体成形体は、中空部に気体、液体、固体あるいはこれらの混合物を封入することで断熱性能、遮音性能を向上させることができる。封入材としては、透明性が要求される場合は窒素、アルゴン、二酸化炭素、空気等の気体が好ましく、透明性が要求されない場合は前述の気体の他、封入時の加熱で液体状を示し封入後の常温では固体状になるパラフィン、ワックス等が好ましい。上記封入材により、夏期には車室内から冷熱の逃げ、外気の高熱の侵入を、冬期には温熱の逃げ、外気の冷熱の侵入を抑制し20 快適な車室内環境を維持できる。また二重壁で内に中空部を有する構造により、外部からの騒音エネルギーを緩和あるいは吸収し、静粛な車室内環境を確保できる。またフードに本構成体を適用すると、エンジンルームからの放射音、放射熱を低減できる。

【0091】本発明の中空構造を有する一体成形体の製造方法は特に限定されず、一般的な真空圧空成形法、射出成形法、プロー成形法、プレス成形法等を用いることができるが、例えば次の方法を好適に用いることができる。

30 【0092】一つ目の方法では、まず加圧流体導入経路を備えたホルダーに、本発明の樹脂組成物より成る2枚の樹脂シートを固定し、公知の方法でホルダーをシールして2枚のシート間に密閉空間を形成する。各シートを荷重たわみ温度以上に加熱し開放状態の金型にセットし、次いで軟化したシートの外周部を金型で押圧して溶着する。溶着しつつあるいは溶着後に、2枚のシートの間に密閉空間に加圧流体を注入し、シートを拡張しつつ／または拡張後、金型を閉状態にして成形体が冷却するまで加圧流体圧を保持し中空構造を形成する。好ましくは真空引き孔を設けた金型を用い、シート拡張時に真空吸引を併用し金型面とシートの密着を高める。真空引きを用いると成形体の転写性を向上できる。すなわち、本発明の第十二は、上記樹脂組成物を含んで成る樹脂シート2枚を加熱し、これを開状態の金型に挿入し、シート外周部を押圧し、外周部を溶着する前あるいは溶着後にシート間に加圧流体を注入し、シートを拡張しつつ／または拡張後、金型を閉状態にし、加圧流体圧を保持し中空構造を形成することを特徴とする樹脂一体成形体の製造方法である。

40 【0093】二つ目の方法は、閉状態の金型内に溶融し

た本発明の樹脂組成物を充填しつつ、あるいは充填後に金型を後退しキャビティ容積を拡大しつつ溶融樹脂内部に加圧流体を注入し中空構造を形成する方法である。

【0094】三つ目の方法は、開状態の金型キャビティ面に本発明の樹脂組成物を含んで成る樹脂シートを1枚もしくは2枚インサートし、金型を閉状態で2枚のシート間もしくは1枚のシート背面に溶融樹脂を充填しつつ／または充填後、キャビティ容積を拡大しつつ加圧流体を溶融樹脂内に注入し中空構造を形成する樹脂一体成形体の製造方法である。開状態の金型片面のキャビティ面に、たとえば本発明の樹脂組成物より成る樹脂シートを1枚インサートし、背面に溶融樹脂を充填しつつ、あるいは充填後に金型を後退しキャビティ容積を拡大しつつ溶融樹脂内部に加圧流体を注入し中空構造を形成する方法、または2枚の樹脂シートを用い金型両面のキャビティ面にシートをインサートし、シート間に溶融樹脂を充填しキャビティ容積を拡大し加圧流体を注入し中空構造を形成する方法である。使用する充填樹脂としては、本発明の樹脂組成物を含んでなるシートと密着する樹脂であればよく、好ましくは本発明の樹脂組成物と溶解度バラメータ(S P 値)が近いものが良い。このような充填樹脂としては、上記熱可塑性樹脂積層体において使用する熱可塑性樹脂(D)のいずれか1種以上を使用することができる。

【0095】本発明の中空構造を有する樹脂一体成形体の適用部品としては、図13、14に示すように、例えばフード(131)、ドア(132)、バックドア(133)、ルーフ(134)、フェンダー(135)、ウインドウ(136)、トランクリッド(137)、センターコンソールボックス(141)、ピラーガーニッシュ(142)、インストルメントパネル(143)、ヘッドライニング等を挙げることができる。これらの部品はインナー／アウターおよび付帯する部品やレインホース等を同時にかつ一体で成形でき、部品数の低減および工程数を短縮することができる。更に中空部に気体、液体、固体あるいはこれらの混合物を封入することで付加的な機能を付与することができる。例えばフードではレインホースとの一体化や遮音・遮熱機能の付与が可能であり、ルーフではヘッドライニングとの一体化や断熱・遮音機能の付与が可能であり、ドアやフェンダーではインナー／アウターの一体化が可能である。

【0096】本発明の第十三は、上記樹脂組成物を含んで成る、異なる機能を有する二種類以上の部品を統合し、ひとつの部品に少なくともこれら二種類以上の機能を付与したことを特徴とする一体成形部品である。ここに異なる機能とは、例えば、インストルメントパネルのような表示機能、エアコンダクトなどの通風機能、ルーフレール等の固定機能などをいう。本発明の樹脂組成物は、高剛性、高耐熱性であり、熱時／成形時の寸法安定性、耐薬品性等の多彩な機能を有するため、種

々の機能の確保が期待される部材に応用することができ、これらを一体成形することで異なる機能を有する二種類以上の部品を統合し、ひとつの部品に二種類以上の機能が付与された一体成形部品とすることができる。これによって大型部品の一体化、いわゆるモジュール化やインテグレーション(統合化)に好適であり、高品質を維持しながら部品点数、工程数、重量の低減が可能になる。例えば、大型内装部品である図15に示すインストルメントパネルは、現在、パネル部(151)とエアコンのエアダクトやケース(152)、クロスカービーム(ステアリングクロスメンバー)を別々に作り、これらを車の製造ラインで組み立てている。従来の樹脂材料でパネル部とエアコンのエアダクトやケースを一体成形しようとすると、大型かつ複雑な形状の部品のため成形収縮によるヒケや歪み、熱時の膨張などが課題となるが、本発明の樹脂組成物を用いることでこのような課題が解決可能となる。また、本発明の樹脂組成物は高い剛性を有するので、このような一体成形により部品全体を構造体とすることが可能で、従来スチールが使用されているクロスカービーム(ステアリングクロスメンバー)を廃することが可能である。また本発明の樹脂組成物を用いることでスチールでは後付けする必要があったブラケット等も一体成形可能となる。また一体成形時に金型内に表皮材等の加飾材を投入しインサート成形することにより、加飾材との一体成形も可能になる。同様の効果は例えばドアに適用した場合でも得られる。現在のドアインナーパネルはスチール製が主で、ここにサイドウインドウ用のガイドレールやレギュレータ、ドアロック、スピーカ等の各種部品が製造ラインで組み付けられる。本発明の樹脂組成物を用いることでドアインナーパネル、ガイドレール、スピーカハウジング等を一体成形することができる。

【0097】図16に本発明の一体成形部品の他の例を示す。図16に示すように、大型外装部品であるルーフレール(161)を例にすると、前述した本発明の樹脂組成物製のルーフパネル(162)との一体成形が可能となる。ルーフレールは重量がかかり温度的にも厳しい環境で使用されるため、従来の樹脂材料では特に剛性と耐熱性が課題となっていた。しかしながら、本発明の樹脂組成物を用いるとこのような課題が解決可能となる。同様の効果は例えばスポイラーに適用した場合でも得られ、前述した本発明の樹脂組成物製のトランクリッドとの一体成形が可能である。

【0098】図17に大型車体部品であるラジエーターコアを示す。現在フロントエンドモジュールとして樹脂製のラジエーターコアが世にでつつあるが、本発明の樹脂組成物を用いると、更に耐熱性、耐薬品性、剛性強度に優れたより軽量な部品とすることができます、ファンシュラウドやブラケット等も一体成形することができる。特に、本発明の樹脂組成物を用いると、ラジエーターのリ

ザーバタンク、ヘッドランプカバー等の透明部を一体成形することができ、加えて、従来は別体であったバンパ補強材の一体化も可能となる。また、エンジルーム内部品であるエアクリーナーやスロットルチャンバー等を例にすると、耐熱性と耐薬品性に優れ低線膨張の本発明の樹脂組成物を用いることで、これらを一体化することができる。従来からこのような一体化は試みられているが、エンジルーム内は高温かつオイル等の薬品による厳しい環境であり、従来の樹脂材料ではこの対策が課題となっているが、本発明の樹脂組成物を用いることのこのような課題が解決可能となる。同様の効果はインテークマニホールドやシリンドヘッドカバーに適用した場合でも得られ、前述の部品とともに一体成形することも可能である。

【0099】本発明の一体成形部品は、本発明の樹脂組成物のみでも構成できるが、本発明の樹脂組成物を他の樹脂材料と積層した多層積層体で構成することも可能である。このような多層積層体は少なくとも本発明の樹脂組成物から成る層を一層以上含んでいればよく、好ましくは積層体の最表面層と最下層、更に好ましくは中間層にも該樹脂組成物層を設けることができる。多層積層体とすることを本発明の樹脂組成物のみでは発現できないような付加機能をも付与することが可能となる。このような多層積層体として、上記熱可塑性樹脂積層体がある。

【0100】本発明の樹脂組成物は、高剛性、高耐熱性であり、熱時／成形時の寸法安定性にも優れるため、一体成形部品とした場合には、例えばスロットルチャンバーのような可動部と非可動部を有する部品の用途に好適である。すなわち、自動車の吸排気系部品やエアコンユニット内には、可動部と非可動部を有する部品が多数用いられている。これらの部品は主に空気などの気体の流れを制御するものであり、気体を流路となる筒状の部品と気体の流れを制御する開閉可能な蓋から構成され、例えばスロットルチャンバーやエアコンユニット内の各ドアが例示できるが、これらの部品では気密性が重要である。従来の樹脂材料を用いてこれらの部品の筒状部分と蓋部分を成形すると、成形収縮率や熱膨張率が大きいため、寸法精度が上げられず、開閉部分の気密性が課題となる。また、特にエンジルーム内の部品に適用する場合、耐熱性も要求されるため、この点も課題となつた。しかし、低熱膨張率、低熱収縮率、高耐熱性を有する本発明の樹脂組成物を用いることで、これらの課題が解決可能となり、気密性に優れた部品とすることができる。更に本発明の樹脂組成物は高剛性なためこれらの部品の軽量化とそれによるレスポンスの向上が可能となる。

【0101】本発明の可動部と非可動部を有する成形体は、例えば射出成形法を用いて可動部と非可動部を別々に成形した後、これらを組み立ててもよいが、例えば二色成形法等の方法で可動部と非可動部を一体成形するこ

とが好ましい。気密性がより向上し、また工程数や部品数の低減が可能になるためである。図18に示すスロットルチャンバーを例に取ると、例えば次の方法で製造することができる。

【0102】スロットルチャンバーは非可動部である筒状のチャンバー部（181）と可動部である開閉バルブ（182）および開閉バルブ（183）とを有する。まず、二色成形用金型内に、開閉バルブ用金属製シャフトをセットし、次に円筒状のチャンバーを射出成形し、続いて円盤状の開閉バルブを成形するためにスライドコアを後退して円盤状の開閉バルブを射出成形する。このとき金属製シャフトと円盤状の開閉バルブが一体化される。本発明によれば、可動部が気体流動を制御する開閉蓋であり非可動部は流動気体を導入する筒状成形品にも、好ましく応用することができる。

【0103】本発明の樹脂組成物は、炭化水素系燃料の遮断性、ガスバリア性、耐薬品性に優れるため、炭化水素系燃料を収納する部品または容器、例えば、車両用の燃料タンク等の一連の燃料系部品、灯油容器等家庭用品の用途に好適である。図19に、このような部品や容器である、自動車等の車両における樹脂製燃料タンクを示す。フィラーチューブ（191）を介して炭化水素系燃料であるガソリンが燃料タンク（192）に注入・貯蔵され、ついで当該ガソリンが燃料ポンプ（193）によりエンジン（194）に圧送される形式の燃料系システムとなっている。燃料系部品において本発明の樹脂組成物が適用できる部品としては、燃料タンク（192）、

フィラーキャップ（195）、ベントチューブ（196）、フューエルホース（197）、フューエルカットオフバルブ、デリバリーパイプ、エバポチューブ、リターンチューブ、フューエルセンダーモデュール等が挙げられる。燃料タンクはこれら車両の燃料系システム部品の中で最大規模の部品である。近年樹脂化が進み、部品形状の自由度増の効果により金属製に比べ貯蔵燃料量が約10リットルほど増大、かつ重量も25%程度軽減された。この利点から燃料タンクの樹脂化への期待が一層高まっている。ここで燃料タンクの樹脂化の現状と課題について詳述する。

【0104】従来から、母材樹脂としてオレフィン系のHDPE（高密度ポリエチレン）が使用され、その工法として吹き込み法で成形が行われてきた。これらの材料と工法には大きな変化はなかったが、タンクの層構造は大きく変化した。例えば、当初は単層型燃料タンクであったが、炭化水素の蒸散規制法の施行に伴い、炭化水素の透過低減のため燃料タンクの多層化が余儀なくされた。その結果、現在燃料タンクはHDPE/PA（ポリアミド）またはHDPE/EVOH（エチレン酢酸ビニル共重合体）の両端をHDPEで構成する3種5層からなる多層構造タンクが主流となった。この場合の成形は、従来と同じ吹き込み成形である。

【0105】上記単層型燃料タンクにおいて、タンクから多くの炭化水素系燃料が透過するのは両者の相溶性が良いことが原因と考えられる。相溶の尺度であるSP値はHDP-Eが7.9、炭化水素系燃料が6~8であり、両者は同じ領域にある。一方、多層体からなるタンクに用いるPAのSP値は1.3~6で、炭化水素系燃料とのSP値の開きが大きく、換言すれば相溶性が悪い領域にある。このことから多層体燃料タンクにおけるPA材は、炭化水素系燃料のタンク外への透過を阻止するバリアー層として設置されたのである。しかしながら、該多層体燃料タンクの創出により炭化水素の蒸散規制法を満たす技法が確立されたが、成形工程が煩雑で大幅な価格上昇を招いた。加えて複数の樹脂の積層構造としたためリサイクルの円滑性が失われ、リサイクル社会という時代の要請に応えがたい新たな課題を残した。

【0106】これに対し、本発明の樹脂組成物中の改質シリカ組成物はシラノール基を残しているためSP値は1.1を超える、前述のPAやEVOHに相当する炭化水素系燃料の透過阻止の機能がある。また、本発明の樹脂組成物の主たる成分は、アクリル等の極性基を有するSP値が1.1以上の樹脂が主体であり、炭化水素系燃料としてのガソリンとは馴染みにくく、換言すれば相溶性が悪い材料構成となり、燃料タンクとしてより望ましい材料である。従って、本発明の樹脂組成物を用いれば、単層型でも炭化水素の蒸散規制法を満たす車両用の燃料タンクを提供することができる事が判明した。これによって製造コストの低減が図れ、かつリサイクルの社会的要請に応えることもできるようになった。なお、車両用の燃料タンク以外にも、本発明の樹脂組成物は灯油容器等家庭用品に用いることもできる。これにより灯油の大気への蒸散が軽減され、地球環境の保全に寄与することができる。

【0107】

【実施例】以下、本発明の実施例により具体的に説明する。本発明はこれによって限定されるものではない。なお、実施例における各種評価は以下の方法によった。

【0108】(評価方法: 単層透明樹脂組成物)

(1) 全光線透過率は、ハイズメータ(村上色彩研究所製HM-65)で計測した。75%以上を合格とした。

【0109】(2) 改質シリカ組成物の分散状態は、透過電子顕微鏡(日立製作所(株)製H-800)で観測した。

【0110】(3) 曲げ強度・弾性率は、オートグラフ(島津製作所(株)製DCS-10T)で計測した。曲げ強度108MPa以上を合格とした。

【0111】(4) 線膨張係数は、熱機械測定装置(セイコー電子工業(株)製TMA120C)で計測した。

【0112】(評価方法: 積層体)

(1) 全光線透過率(%) : ハイズメーター(HM-65 村上色彩研究所製)で測定した。○: ≥ 90、×: < 90として評価した。

【0113】(2) ロックウェル硬度: ロックウェル硬度計(Mスケール)で測定した。○: ≥ 95、×: < 95として評価した。

【0114】(3) 曲げ弾性率: オートグラフ(DCS-10T 島津製作所製)で測定した。○: ≥ 3500 MPa、×: < 3500 MPaとして評価した。

【0115】(4) 耐衝撃性: 200×200mmの積層体を180×180mmの枠で全周固定し、JIS-R3212の耐衝撃性試験法相当の鋼球を高さを変え自由落下させ亀裂が発生する高さを測定した。○: ≥ 3m、×: < 3mとして評価した。

【0116】(5) 層間の剥離有無: 作成した積層体を約90度に折り曲げて層間の剥離有無を目視で判断した。○: 剥離無し、×: 剥離有りとして評価した。

【0117】(6) ソリの有無: 積層体より100×50mmの試験片を切り出し、110℃オープン×2H→室温×2H以上放冷のサイクルを10回繰り返した後のソリの有無を目視で判断した(n=3)。○: ソリ無し、×: ソリ有りとして評価した。

【0118】(実施例1:シリカの改質の調製) 三ツロフラスコに、平均一次粒径が20nmの微粒子シリカ(日本アエロジル(株)製アエロジル#90G)2gとシクロヘキサン400gとを入れた。微粒子シリカは、シクロヘキサン液に浮遊していたが、ここにn-オクタデシルトリクロロシラン($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiC}_{13}$)0.3g、触媒としてビリジンを0.3mlを投入し、液温を80℃として、2、4、6、8、10時間の5条件で還流処理をした。いずれの微粒子シリカもシクロヘキサンに均一に分散しており、濁りのない透明な溶液となった。

【0119】FT-IRによりそれぞれの微粒子シリカの疎水化率(A)を計測した。結果を表1に示す。

【0120】時間反応終了後にシクロヘキサンで洗浄し、改質係数(疎水化率×総炭素数)が2.01(A-1と称する)、4.45(A-2と称する)、6.16(A-3と称する)、8.00(A-4と称する)、8.12(A-5と称する)の改質シリカ組成物を得た。

【0121】(実施例2:シリカの表面改質) 改質剤としてジ-n-ブチルジクロロシラン($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Cl}_2$)0.1gを使用した以外は、実施例1と同様に操作した。FT-IRによりそれぞれの微粒子シリカの疎水化率(-OHの疎水化率)を計測した。結果を表1に示す。

【0122】時間反応終了後シクロヘキサンで洗浄し、改質係数(疎水化率×総炭素数)が1.07(B-1と称する)、2.14(B-2と称する)、3.05(B

—3と称する)、3.61(B-4と称する)そして3.61(B-5と称する)の改質シリカ組成物を得た。

【0123】(実施例3:シリカの表面改質)改質剤としてトリメチルクロロシラン($(CH_3)_3SiCl$)0.1gを使用した以外は、実施例1と同様に操作した。FT-IRによりそれぞれの微粒子シリカの疎水化率($-OH$ の疎水化率)を計測した。結果を表2に示す。

【0124】時間反応終了後シクロヘキサンで洗浄し、改質係数(疎水化率×総炭素数)が0.40(C-1と称する)、0.45(C-2と称する)、0.95(C-3と称する)、1.35(C-4と称する)および1.34(C-5と称する)の改質シリカ組成物を得た。

【0125】(実施例4:シリカの表面改質)改質剤としてトリメチルエトキシシラン($(CH_3)_3SiOC_2H_5$)を使用し、触媒としてピリジンを使用しなかつた以外は、実施例1と同様に操作した。FT-IRによりそれぞれの微粒子シリカの疎水化率($-OH$ の疎水化率)を計測した。結果を表2に示す。

【0126】時間反応終了後シクロヘキサンで洗浄し、改質係数(疎水化率×総炭素数)が0.25(D-1と称する)、0.44(D-2と称する)、0.78(D-3と称する)、0.44(D-4と称する)、0.78(D-5と称する)の改質シリカ組成物を得た。

表1

No.	改質シリカ組成物 (総炭素数18)					改質シリカ組成物 (総炭素数8)				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
疎水化率	11.2	24.7	34.2	44.5	45.1	13.4	26.7	38.1	45.2	45.1
改質係数	2.01	4.45	6.16	8.00	8.12	1.07	2.14	3.05	3.61	3.61
全光線透過率%	90	91	92	92	92	90	90	90	91	91
曲げ強度 MPa	123	118	114	109	95	125	125	125	123	123
総合評価	OK	OK	OK	OK	NG	OK	OK	OK	OK	OK

【0130】

【表2】

表2

No.	改質シリカ組成物 (総炭素数3)					改質シリカ組成物 (総炭素数3)					比較例1 PMMA
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	
疎水化率	13.3	15.1	31.8	44.9	44.7	8.2	14.5	25.9	39.4	39.6	-
改質係数	0.40	0.45	0.95	1.35	1.34	0.25	0.44	0.78	1.18	1.19	-
全光線透過率%	65	77	88	90	90	51	74	85	90	90	93
曲げ強度 MPa	128	128	126	125	125	128	128	128	125	125	108
総合評価	NG	OK	OK	OK	OK	NG	NG	OK	OK	OK	-

【0131】表1および2に示すように、C-1、D-1およびD-2の3点の全光線透過率は75%未満で基準値に達しなかつた。これらの改質係数は、0.45未満であり、改質剤による疎水化が不十分であるため透明樹脂との親和性が十分ではなく、トリメチルメタクリート樹脂への分散性が悪いためと考えられる。また、A-5は、全光線透過率は75%の基準値を超えるものの曲げ強度が劣った。このものの改質係数は8.12であ

り、過度の改質によってシリカ組成物に生成するアルキル基の立体障害が大きくなり、改質シリカ組成物のシラノー基と母材樹脂との水素結合の相互作用が阻害されるためと考えられる。この曲げ強度の結果から改質係数は8を限度とすべきであり、本数値が本発明における上限値である。一方、他の16点の改質シリカ組成物含有透明樹脂組成物の全光線透過率は、基準値の75%を超えていた。これらの改質係数は、0.45~8であるため

シリカ微粒子が適度に疎水化されるため凝集等の不具合が無く、母材樹脂に均一に分散したためと考えられる。以上の結果から、透明性という観点から評価をすると、疎水化率と総炭素数の積である「改質係数」は0.45以上にする必要がある。一方、曲げ強度の結果から改質係数は8を限度とすべきであり、本数値が本発明における上限値である。

【0132】(実施例6:改質シリカ組成物含有ポリメチルメタクリレート樹脂)実施例5同じ方法で樹脂含有率50質量%のポリメチルメタクリレート樹脂(三菱レイヨン(株)製アクリベットVH)溶液を調製し、この樹脂溶液200質量部に実施例2で得られた改質係数3.05のB-3改質シリカ組成物を0.8、1、3、5、10、20、40、60、80および100質量部の10水準で配合し、実施例5と同様に処理し、10種の透明樹脂シートを得た。これらについて、全光線透過率、シリカの分散状態、曲げ強度、曲げ弾性率そして線膨張係数を計測した。結果を表3に示す。

【0133】(実施例7:改質シリカ組成物含有ポリカーボネート樹脂)粒状のポリカーボネート樹脂(三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製ユーピロンS-1000)に塩化メチレンを加え、樹脂含有率が50質量%のポリカーボネート樹脂溶液を得た。この樹脂溶液*

表3

改質シリカ配合量(質量部)	実施例6									
	0.8	1	3	5	10	20	40	60	80	100
全光線透過率%	92	92	92	92	91	91	90	90	88	72
シリカの分散状態	優	優	優	優	優	優	優	良	良	不可
曲げ強度 MPa	108	108	113	118	125	131	135	137	139	141
曲げ弾性率 GPa	3.1	3.1	3.2	3.4	3.6	3.7	3.9	3.9	4.0	4.0
線膨張係数 $\times 10^{-5}/\square$	6.3	6.3	5.7	5.2	4.9	4.3	4.1	4.1	4.1	4.1

【0137】

【表4】

表4

改質シリカ配合量(質量部)	実施例7	比較例2	比較例3
	20	0	0
全光線透過率%	92	93	92
シリカの分散状態	優	-	-
曲げ強度 MPa	98	108	85
曲げ弾性率 GPa	2.7	3.1	2.3
線膨張係数 $\times 10^{-5}/\square$	5.8	6.3	7.2

【0138】実施例6、7および比較例2、3の結果から、改質シリカ配合量1質量部未満ではシリカ非配合のポリメチルメタクリレート樹脂の特性と変わらず物性改善の効果が少ないことが判明した。また配合量が80質量部を超えて物性改善の効果が少なく、逆に透明樹脂組成物の透明性が低下した。一方、1~80質量部の配合範囲では透明性を損なうことなく透明樹脂組成物の物性を改善できた。ただし、改質シリカ組成物の配合量が

増えるにつれて透明樹脂組成物の比重が増加し、ひいては部材の重量を増す。この観点から評価すると、透明樹脂100質量部に対する表面改質シリカ組成物の配合量は3~40質量部の範囲が好ましい。

【0139】(実施例9)平均一次粒径が10~20nmの微粒子シリカ(日本エロジル(株)製エロジル#900G)をヘキサンに分散し、n-デシルトリクロロシランを改質剤としてシラノール基の一部にアルキル基

を置換して粉末状の改質シリカ組成物（改質係数3.05）を得た。これを溶媒トルエンに改質シリカ組成物濃度10質量%に溶解した。ついで該溶液に、トルエンに濃度50質量%で溶解したメチルメタクリレート樹脂

（三菱レイヨン製、商品名アクリベットVH）を混合攪拌し、シリカを樹脂溶液に均一に分散した後、凝固用溶媒ヘキサンを20質量部を添加し、次いで沈降物を真空乾燥機で乾燥して溶媒を蒸発し、改質シリカ組成物を5質量%含むアクリル樹脂組成物を得た。通常、溶融樹脂にシリカ微粒子を混練すると凝集が生じ不透明になるが、上記のように改質シリカ組成物の溶解液と溶剤に溶解した透明な非結晶の樹脂とを混合し、これを凝固用溶剤で沈降させてシリカを均一に分散させると透明性を有する透明樹脂組成物が得られる。

【0140】得られたアクリル樹脂組成物をペレタイザーでペレット化したが、このペレットは、目視でペレット内にシリカの凝集による濁り、粒子は観察されなかつた。

【0141】次いで、該アクリル樹脂組成物（C）とシリカ配合のないポリカーボネート樹脂（三菱エンジニアリングプラスチックス製、商品名「ユーピロンE200U」）とを2台の押し出し機を使用し共押し出しで表層は樹脂（C）で厚1mm、中間層は樹脂（D）で厚3mm、下層は樹脂（C）で厚1mmの3層構造の積層体を得た。この積層体について上記した評価を行なつた。結果を表5に示す。

【0142】（実施例10）改質シリカ組成物の量を1質量%にした以外は、実施例9と同じ条件で積層体を得て評価した。評価結果を表5に示す。

【0143】（実施例11）改質シリカ組成物の量を10質量%にした以外は、実施例9と同じ条件で積層体を得て評価した。評価結果を表5に示す。

【0144】（実施例12）改質シリカ組成物の量を40質量%にした以外は、実施例9と同じ条件で積層体を得て評価した。評価結果を表5に示す。

【0145】（実施例13）押し出し機の吐量を下げ、またTダイのスリット間隙を調整し、表層の透明樹脂組物（C）の厚さを0.1mmに、中間層の樹脂（D）を0.3mmに、下層の透明樹脂組成物（C）を0.1mmにした以外は実施例9と同じ条件で積層体を得て評価した。評価結果を表5に示す。

【0146】（実施例14）押し出し機の吐量を下げ、またTダイのスリット間隙を調整し、表層の透明樹脂組物（C）の厚さを2mmに、中間層の樹脂（D）を6mmに、下層の透明樹脂組成物（C）を2mmにした以外は実施例13と同じ条件で積層体を得て評価した。評価結果を表5に示す。

【0147】（実施例15）改質シリカ組成物として平均一次粒径が200～250nmの微粒子シリカを用いた以外は、実施例9と同じ条件で積層体を得た。結果を表5に示す。

【0148】（実施例16）押し出し機の吐量を調整し、またTダイを5層の積層が可能なTダイにして透明樹脂組成物（C）と樹脂（D）が交互に積層された5層の積層体を得た。樹脂層構成は、C/D/C/D/Cで各層の厚さは、0.7/1.5/0.6/1.5/0.7mmにした。評価結果を表5に示す。

【0149】（比較例4）改質シリカ組成物を配合しないアクリル樹脂（以下樹脂（C'）と称する）を用いた以外は実施例9と同じ条件で5mm厚さの3層積層体を得て評価した。評価結果を表5に示す。

【0150】

【表5】

表5

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例4
供試料	積層構成(*1)	c/d/c	c/d/c	c/d/c	c/d/c	c/d/c	c/d/c	c/d/c/d/c	c'/d/c'
	積層厚(mm)	5	5	5	5	0.5	1.0	5	5
	シリカ量(質量%)	5	1	10	40	5	5	8	5
評価	全光線透過率	○	○	○	○	○	○	○	○
	ロックウル硬度	○	○	○	○	○	○	○	×
	曲げ弾性率	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐衝撃性	○	○	○	○	○	○	○	○
	層間剥離の有無	○	○	○	○	○	○	○	×
	ツリの有無	○	○	○	○	○	○	○	×
	総合判断	○	○	○	○	○	○	○	×

*1：積層構成のC：アクリル系樹脂+改質シリカ組成
積層構成のD：ポリカルボネート樹脂（改質シリカ組成物含有無し）
積層構成のC'：アクリル系樹脂（改質シリカ組成含有無し）

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明に係る樹脂組成物の車両用外装部品用途の一例を示す説明図である。

【図2】 図2a、図2bは、本発明に係る樹脂組成物の車両用外板用途の一例を示す説明図である。

【図3】 図3は、本発明に係る樹脂組成物の樹脂ウィンドウ用途の一例を示す説明図である。

【図4】 図4は、本発明に係る樹脂製ワイパーシステムの模式図である。

【図5】 図5は、本発明に係る樹脂製ドアミラーステイの車両用外装部品用途の一例を示す説明図である。

【図6】 図6は、本発明に係る透明樹脂部と不透明樹脂部とを一体で成形したインストルメントパネルを示す図である。

【図7】 図7は、本発明に係る樹脂製ミラー、樹脂製ウィンドウを示す図である。

【図8】 図8は、本発明の樹脂製ランプリフレクターを用いたヘッドライト部を示す横断面図である。

【図9】 図9は、本発明に係る樹脂組成物を用いたエンジンルーム内部品の一例を示す説明図である。

【図10】 図10は、本発明に係る樹脂組成物を用いたエンジンルーム内部品の一例を示す説明図である。

【図11】 図11は、本発明に係る樹脂組成物を用いた樹脂製冷却装置部品の一例を示す図である。

【図12】 図12は、本発明に係る樹脂組成物を用いた樹脂製冷却装置部品の一例を示す図である。

【図13】 図13は、本発明に係る樹脂組成物を用いた中空構造を有する樹脂一体成形体の一例を示す図である。

【図14】 図14は、本発明に係る樹脂組成物を用いた中空構造を有する樹脂一体成形体の一例を示す図である。

【図15】 図15は、本発明に係る樹脂組成物を用いた一体成形部品の一例を示す説明図である。

【図16】 図16は、本発明に係る樹脂組成物を用いた一体成形部品の一例を示す説明図である。

【図17】 図17は、本発明に係る樹脂組成物を用いた一体成形部品の一例を示す説明図である。

【図18】 図18は、本発明に係る樹脂組成物を用いた可動部と非可動部を有する成形体の一例を示す図であり、図18Aは該成形体の横断面図、図18Bは該成形体の上面図である。

【図19】 図19は、本発明に係る樹脂組成物の車両

10

20

30

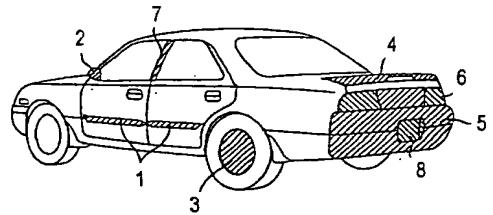
40

用外装部品用途の一例を示す説明図である。

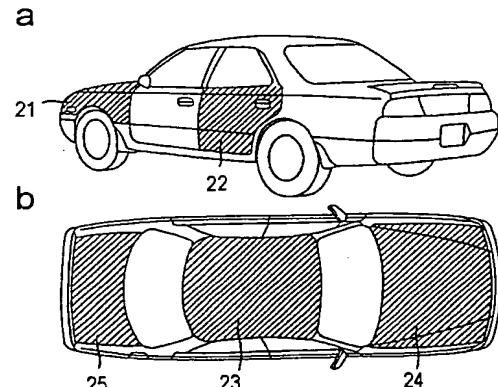
【符号の説明】

1…ドアモール、2…ドアミラーのフレーム枠、3…ホールキャップ、4…spoiler、5…バンパー、6…ウインカーレンズ、7…ピラーガーニッシュ、8…リアフィニッシャー、21…フロントフェンダー、22…ドアパネル、23…ルーフパネル、31…サイドガラス、32…リアガラス、41…ワイパーーム、42…ワイパープレード、43…弾性を有する支持部分、44…軟らかいゴム部分、45…ワイパーーム固定用ナット穴、51…ランプ・フード・フェンダー一体樹脂成形体、52…ピラーガーニッシュ・ガラス一体樹脂成形体、53…ルーフ・フェンダ・ガラス一体樹脂成形体、54…バックドア・ガラス一体樹脂成形体、55…ドア・ガラス一体樹脂成形体、61…インストルメントパネル、62…計器類のカバー、71…フロントウィンドウ、72…ドアウインドウ、73…リヤウインドウ、74…樹脂製サイドミラー、81…車体側基体、82…アウタ部材、83…リフレクター、84…バルブ、85…光軸調整器、86…アウタレンズ、91…ラジエーター、92…冷却液リザーバタンク、93…ウォシャータンクインレット、94…電気部品ハウジング、95…ブレーキオイルタンク、96…シリングーヘッドカバー、101…エンジンボディー、102…タイミングチェーン、103…ガスケット、104…フロントチェーンケース、111…ウォーターパイプ、112…O-リング、113…ウォーターポンプハウジング、114…ウォーターポンプインペラ、115…ウォーターポンプ、116…ウォーターポンプブーリ、121…ウォーターパイプ、122…サーモスタットハウジング、123…サーモスタット、124…ウォーターインレット、131…フード、132…ドア、133…バックドア、134…ルーフ、135…フェンダー、136…ウインドウ、137…トランクリッド、141…センターコンソールボックス、142…ピラーガーニッシュ、143…インストルメントパネル、151…パネル部、152…エアコンのエアダクトおよびケース、161…ルーフフレール、162…ルーフパネル、181…チャンバー部、182…開閉バルブ、183…開閉バルブ、191…フィラーチューブ、192…燃料タンク、193…燃料ポンプ、194…エンジン、195…フィラーキャップ、196…ベントチューブ、197…フューエルホース、198…空気室。

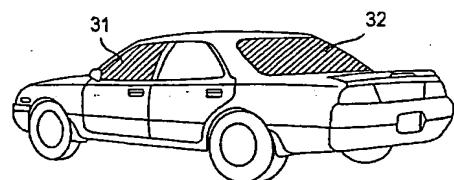
【図1】



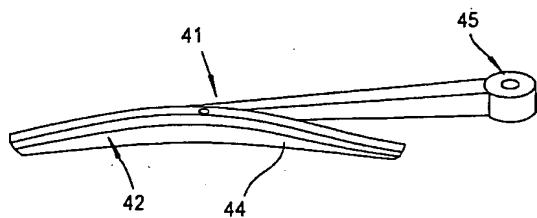
【図2】



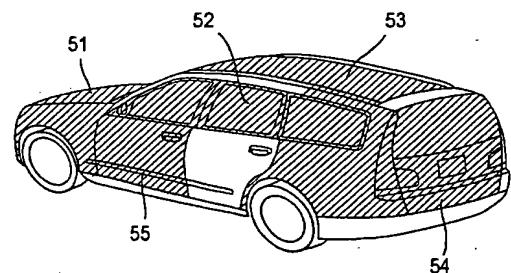
【図3】



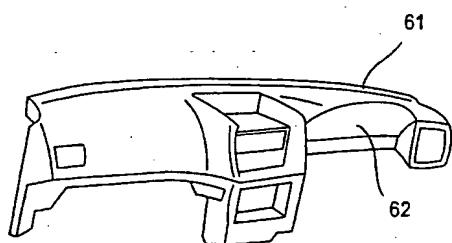
【図4】



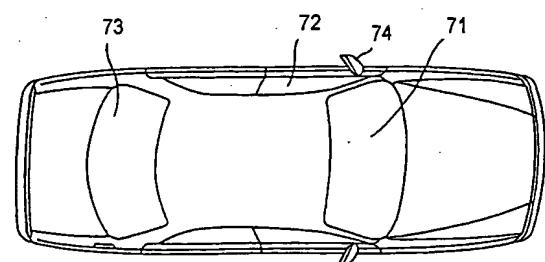
【図5】



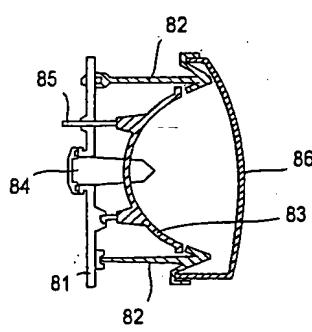
【図6】



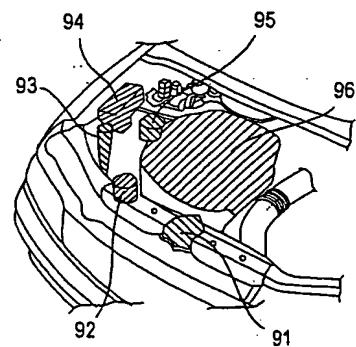
【図7】



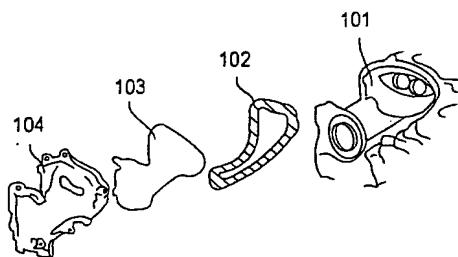
【図8】



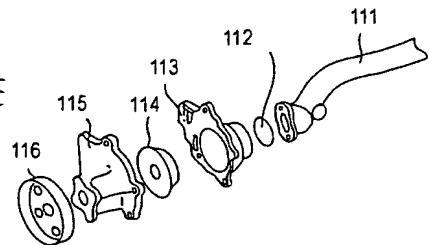
【図9】



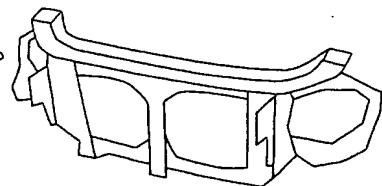
【図10】



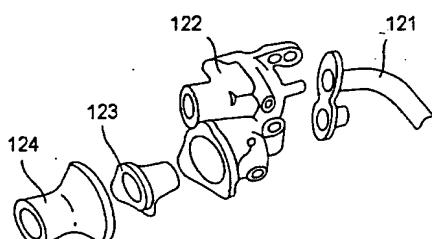
【図11】



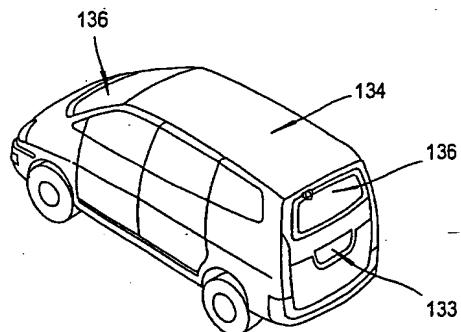
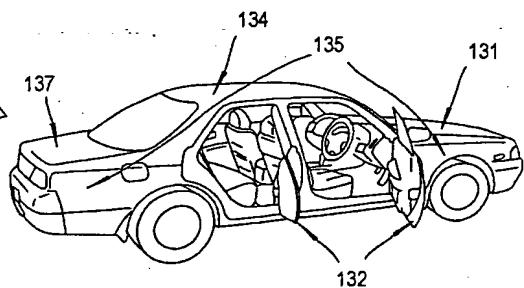
【図17】



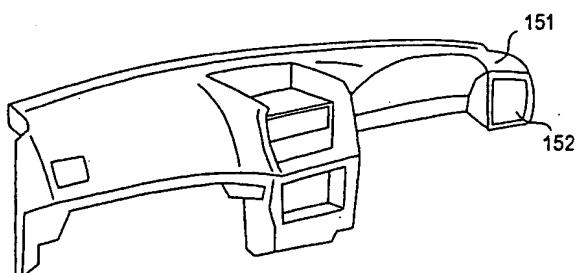
【図12】



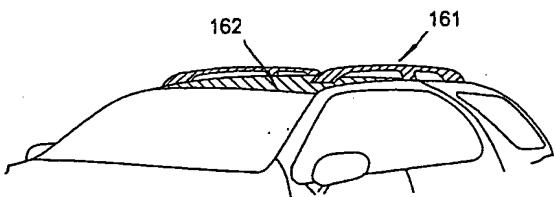
【図13】



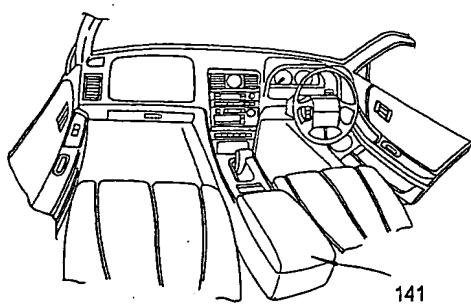
【図15】



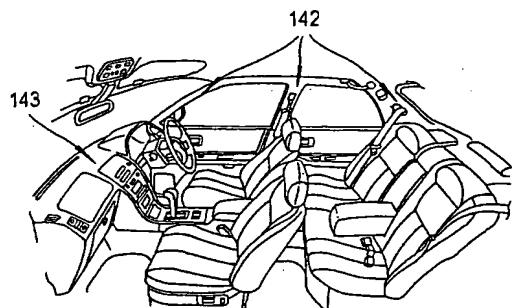
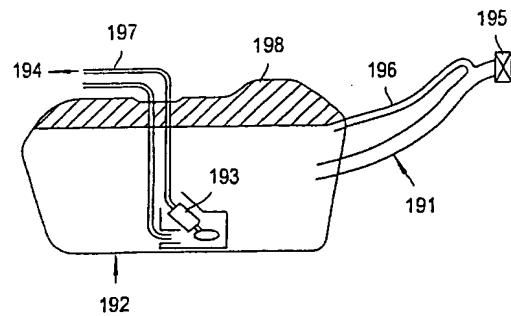
【図16】



【図14】

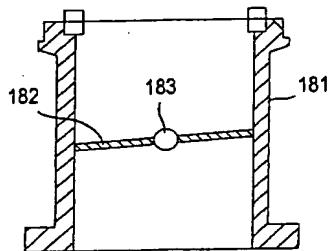


【図19】

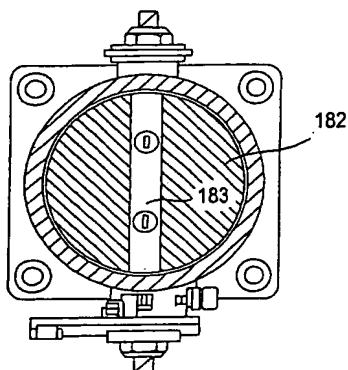


【図18】

A



B



フロントページの続き

(51) Int.Cl.7

B 60 J 1/00

B 60 K 15/03

B 60 R 1/06

13/08

C 08 K 9/06

識別記号

F I

B 60 J 1/00

B 60 R 1/06

13/08

C 08 K 9/06

C 08 L 101/12

マークコード(参考)

G 4 J 002

D 4 J 037

C08L 101/12
C09C 1/28
3/12

C09C 1/28
3/12
B60K 15/02 A

(72) 発明者 矢野 彰一郎
東京都千代田区九段南四丁目8番24号 学
校法人 日本大学内
(72) 発明者 澤口 孝志
東京都千代田区九段南四丁目8番24号 学
校法人 日本大学内
(72) 発明者 近澤 正敏
東京都八王子市南大沢1丁目1番地 東京
都立大学内
(72) 発明者 武井 孝
東京都八王子市南大沢1丁目1番地 東京
都立大学内
(72) 発明者 中島 正雄
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内
(72) 発明者 半田 浩一
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内
(72) 発明者 甲斐 康朗
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内
(72) 発明者 清野 俊
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内
(72) 発明者 伊藤 智啓
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内
(72) 発明者 鳥居 信吉
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72) 発明者 鈴木 克彦
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内
(72) 発明者 上杉 憲治
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内
Fターム(参考) 3D023 BA05 BB30 BC01 BD22 BE04
3D038 CA11 CC20
3D053 FF29 HH21
4F100 AA20A AA20C AA20E AK01A
AK01B AK01C AK01D AK01E
AK12A AK12C AK12E AK25A
AK25C AK25E AK49A AK49C
AK49E AL05A AL05C AL05E
AL08A AL08C AL08E BA04
BA05 BA08 BA10A BA10B
BA10C BA10D BA10E DE01A
DE01C DE01E EJ17 EJ172
EJ42 EJ422 GB32 JB16B
JB16D JB16E JK01 JK14
JM01A JM01C JM01E JN01
JN01A JN01C JN01E YY00A
YY00C YY00E
4G072 AA41 BB05 DD06 DD07 GG02
GG03 HH14 JJ47 QQ07 UU09
4J002 BC031 BG061 CG001 DJ016
FB116 FB126 GN00
4J037 AA18 CB23 CC13 CC16 CC24
DD05 DD11 FF02 FF17